

xf397#4



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 8月 3日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-236874

[ST.10/C]:

[JP2001-236874]

出 願 人
Applicant(s):

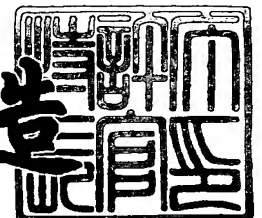
エイエスエム マイクロケミストリ オーワイ

RECEIVED
MAY 07 2002
TC 1700

2002年 3月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3012333

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-236874

[ST.10/C]:

[JP2001-236874]

出 願 人

Applicant(s):

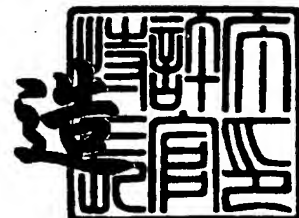
エイエスエム マイクロケミストリ オーワイ

ASM Microchemistry Oy

2002年 3月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3012333

【書類名】 特許願

【整理番号】 XF3971X0

【特記事項】 特許法第 3 6 条の 2 第 1 項の規定による特許出願
特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C
C30B
H01L

【発明の名称】 イットリウム酸化物およびランタン酸化物薄膜を堆積す
る方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 フィンランド国, エフアイエヌ-00400 ヘルシン
キ, アイノ アクテン ティエ 7 ビー 1 1

【氏名】 ジャーッコ ニイニスト

【発明者】

【住所又は居所】 フィンランド国, エフアイエヌ-00640 ヘルシン
キ, キヴィパドンティエ 6 エー 7

【氏名】 マッティ プトコネン

【発明者】

【住所又は居所】 フィンランド国, エフアイエヌ-02140 エスポー
, アントレアンティエ 8 ビー 4

【氏名】 ミッコ リタラ

【発明者】

【住所又は居所】 フィンランド国, エフアイエヌ-01200 ヴァンタ
アー, ラウディッコクヤ 6 ビー 6 6

【氏名】 ペトリ ライサネン

【発明者】

【住所又は居所】 フィンランド国、エフアイエヌー00710、ヘルシンキ、コエティランクヤ 2 ディー 37

【氏名】 アンッティ ニスカネン

【発明者】

【住所又は居所】 フィンランド国、エフアイエヌー02130、エスポー、ラウデュンティエ 19 ディー

【氏名】 マルック レスケラ

【特許出願人】

【識別番号】 500480089

【氏名又は名称】 エイエスエム マイクロケミストリ オーワイ

【代理人】

【識別番号】 100064447

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡部 正夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100085176

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 伸晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100106703

【弁理士】

【氏名又は名称】 産形 和央

【選任した代理人】

【識別番号】 100094112

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡部 譲

【選任した代理人】

【識別番号】 100096943

【弁理士】

【氏名又は名称】 臼井 伸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100091889

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤野 育男

【選任した代理人】

【識別番号】 100101498

【弁理士】

【氏名又は名称】 越智 隆夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096688

【弁理士】

【氏名又は名称】 本宮 照久

【選任した代理人】

【識別番号】 100102808

【弁理士】

【氏名又は名称】 高梨 憲通

【選任した代理人】

【識別番号】 100104352

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日 伸光

【選任した代理人】

【識別番号】 100107401

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 誠一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100106183

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉澤 弘司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013284

【納付金額】 35,000円

【その他】 フィンランド国法に基づく法人

【提出物件の目録】

【物件名】 外国語明細書 1

【物件名】 外国語図面 1

【物件名】 外国語要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 外国語明細書

1. Title of Invention

**METHOD OF DEPOSITING YTTRIUM OXIDE AND
LANTHANUM OXIDE THIN FILMS**

2. Claims

1. A process for manufacturing yttrium oxide (Y_2O_3) or lanthanum oxide (La_2O_3) thin films by an ALE type process where

- a vapor phase pulse of a metal source chemical is fed with the help of an inert carrier gas into the reaction space of an ALE reactor;
- the reaction space is purged with an inert gas;
- a vapor-phase pulse of an oxygen source chemical is fed with the help of an inert carrier gas into the reaction space; and
- the reaction space is purged with an inert gas,

c h a r a c t e r i z e d in that the metal source chemical is tris(cyclopentadienyl)yttrium (Cp_3Y), tris(methylcyclopentadienyl)yttrium ($CpMe_3Y$) or tris(methylcyclopentadienyl)lanthanum ($CpMe_3La$) and the oxygen source chemical is water or a mixture of oxygen and ozone.

2. A process according to claim 1, c h a r a c t e r i z e d in that the deposition temperature is from 175 to 450 °C, preferably from 200 to 400 °C and the deposition pressure is between 1 and 2 mbar when depositing Y_2O_3 from $CpMe_3Y$.

3. A process according to claim 1, c h a r a c t e r i z e d in that the deposition temperature is from 175 to 400 °C, preferably from 250 to 300 °C and the deposition pressure is between 1 and 2 mbar when depositing Y_2O_3 from Cp_3Y .

4. A process according to claim 1, the deposition temperature is from 160 to 165 °C and the deposition pressure is between 1 and 2 mbar when depositing La_2O_3 from $CpMe_3La$.

5. A process according to any of the preceding claims, c h a r a c t e r i z e d in that the substrate is a silicon wafer or soda lime glass.

3. Detailed Description of Invention

Background of the Invention

Field of the Invention

The present invention relates to a method of depositing lanthanide oxide thin films. In particular, the invention concerns a method of growing yttrium and lanthanum oxide thin films by Atomic Layer Epitaxy (referred to as ALE hereinafter).

Description of Related Art

Yttrium oxide and lanthanum oxide are interesting thin film materials especially in the point of view of the semiconductor industry. Y_2O_3 thin films have been produced by many different processes, whereas research of La_2O_3 has been considerably less. The production of Y_2O_3 and La_2O_3 thin films by different methods and applications of use are surveyed in the literature. The production methods of the thin films are roughly divided into physical and on the other hand into chemical processes including both gas phase and liquid phase methods.

Because of the physical properties of Y_2O_3 such as the crystallographic stability up to 2330 °C, high mechanical strength, high dielectric constant and the value of the refractive index, Y_2O_3 thin films have many different objects of application (Gabordiaud, R.J. et al., Appl.Phys. A 71 (2000) 675-680). Especially interesting feature, in point of view of electronic applications, is rather good compatibility of the lattice constant of Y_2O_3 with silicon: $a(Y_2O_3) = 10.60 \text{ \AA}$ and $a(Si) \cdot 2 = 10.86 \text{ \AA}$ (Cho M.-H. et al., J.Appl.Phys. 85 (1999) 2909-291).

Perhaps the most important application of Y_2O_3 thin films is to use them in transistors as an alternative lattice oxide material having a high dielectric constant. The significance and use of an alternative lattice oxide material is described in more detail later. Another application for the dielectric thin film in silicon technology is DRAM-memories (*dynamic random-access memory*) (Kington et al, Nature 406 (2000) 1032-1038).

Y_2O_3 thin films have been used as buffer layers for example in ferroelectrics and in new high temperature superconductors. Y_2O_3 is also an important material in optical applications. For example, Y_2O_3 thin films have been used as dielectric layer in electroluminescence displays, and by activating an Y_2O_3 matrix with europium a red luminescence is produced having applications e.g. in fluorescent lamps. Y_2O_3 has proved to be useful as a protective coating.

Despite the interesting features in point of view of the applications of La_2O_3 , possible applications of the La_2O_3 thin films have been studied a little for the time being. La_2O_3 thin films have been used as optical and protective coatings. La_2O_3 coatings have been used also in gas sensor and catalytic applications. However, because of the high dielectric constant and compatibility with silicon, La_2O_3 is a possible lattice oxide material in the future. Promising results have been recently reported by replacing SiO_2 with La_2O_3 as a lattice oxide.

Continuous decreasing of the size of the electronic components has set severe restrictions on the performance of the SiO₂ lattice oxide. Thickness of the lattice oxide approaches the quantum tunneling junction of 10 Å for SiO₂. An alternative solution is to find a new dielectric material having a dielectric constant κ essentially higher than 3.9 for SiO₂. The substituting alternative dielectric material has to be thermally stable at temperatures even over 1000 K, since it is in contact with silicon. Equivalent thickness of SiO₂ t_{eq} has to be under 15 Å. Equivalent thickness of SiO₂ is defined with an equation:

$$t_{eq} = t_{ox} \left(\frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{ox}} \right) \quad (1)$$

wherein t_{ox} is the actual thickness of the alternative dielectric material, κ_{SiO_2} is the dielectric constant 3.9 of SiO₂ and κ_{ox} is the dielectric constant of the alternative dielectric material.

Y₂O₃ and La₂O₃ have many interesting physical properties such as high dielectric constant and thermal stability. Consequently they might be suitable for lattice materials.

The principle and applications of atomic layer epitaxy (ALE) are described extensively below. Since in most thin film deposition methods the deposition temperature is considerably high, ALE opens new possibilities to use low deposition temperature. In literature, the Y₂O₃ thin films have been deposited for time being only by using Y(thd)₃ or derivatives thereof as the ALE source material.

Atomic layer epitaxy (ALE) is known also as atomic layer deposition (ALD) or Atomic Layer Chemical Vapour Deposition (ALCVD). Other names used for ALE are digital epitaxy, deposition layer by layer and pulsed CVD. However, in this application the original name of the method, atomic layer epitaxy is used.

In the atomic layer epitaxy method the principle is to feed source materials by alternately pulsing them into the reactor space. During each source material pulse the source material is present in excess in the gas phase in the reaction space. The excess of the source material that is physisorbed on a surface or which is in a gas phase inside the reactor is purged away with an inert gas flow during the time interval between different source chemical pulses. In an ideal case only one atom layer or a specific fraction thereof is chemisorbed onto the substrate. Another source material pulsed subsequently reacts with the chemisorbed layer. The growth of film is controlled by the surface reactions, so the duration of the source material pulses does not need to be controlled as precisely as in other CVD methods.

In an ideal case, a single atom layer is grown during one source material pulse, but in practice the growth rate remains considerable lower. Reason to this is most commonly steric hindrances due to the size of the source materials.

An ALE type process is controlled by surface reactions, which can often be controlled by process temperatures and gas flowing rates. An appropriate temperature range is called *ALE window*. Parameters restricting the ALE growth outside the ALE window are shown in Figure 1 (Niinistö et al., Proc.Int.Semicond.Conf. (2000) 33-42).

Mölsä *et al.* (Adv.Mater.Opt.Electron. 4 (1994) 389-400) have grown Y_2O_3 thin films in a flowing type ALE reactor using $Y(thd)_3$ and oxygen or ozone as the source materials. The aim of the study was to produce a Y_2O_3 buffer layer for high temperature superconductor films. Also the effect of the substrate material, pressure and pulsing time were examined. The growth temperature range tested as high as from 425 to 600 °C, which is too high for many applications. The growth rate was determined to be about 0.8 Å/cycle, but the growth rate was observed to increase with the increasing temperature. This indicates the lack of so called ALE window, that was the basic starting point for further studies of Putkonen *et al.* (Chem.Vap.Deposition 7 (2001) 44-50).

Putkonen *et al.* studied the ALE deposition of the Y_2O_3 thin films in the temperature range of 200 to 425 °C by using $Y(thd)_3$ -, $Y(thd)_3(bipyridyl)$ - or $Y(thd)_3(1,10\text{-fenantroline})$ compounds as the starting materials and ozone as the oxygen source. A constant growth rate of 0.22 to 0.23 Å/cycle was observed in the temperature range of 250 to 350 °C for all source materials. The ALE window representing the observed controlled growth is shown in Figure 25. This temperature range is considerably lower than temperatures used previously in CVD depositions of the Y_2O_3 thin films, however, the growth rate remained non-practically low. Also the hydrogen and carbon impurity levels are rather high. In Figure 2 carbon and hydrogen content as a function of the deposition temperature are presented.

Crystallinity and orientation of the films were dependent on the deposition temperature. Crystallinity increased strongly as the deposition temperature was elevated over 375 °C. The films grown onto Si(100) and soda glass substrates at the deposition temperature of 350 °C were polycrystalline with (400) and (440) reflections being dominant (Figure 3).

Despite the application possibilities of La_2O_3 , only few articles have been published in literature on deposition the La_2O_3 thin films. Electron spray evaporation, different thermal vaporizing processes, pulsating laser deposition and atom spray deposition amongst physical methods have been used. Only pyrolysis, CVD, and ALE (Seim H. et al., Appl.Surf.Sci. 112 (1997) 243-250, Seim H. et al., J.Mater.Chem. 7 (1997) 449-454 and Nieminen M. et al. Appl. Surf. Sci. in press) have been applied few times amongst the chemical deposition methods.

Nieminen *et al.* studied ALE deposition of La_2O_3 using $\text{La}(\text{thd})_3$ as a lanthanum source. It was to find favorable growth conditions for La_2O_3 , in other words the so called ALE window. Temperature range of 180 to 425 °C was selected. Si(100) and soda glass were used as substrates. The growth rate of the films as a function of temperature is shown in Figure 26. The pulsing time for $\text{La}(\text{thd})_3$ was 0.8 s and for ozone 2 s. A constant growth rate of 0.36 Å/cycle was detected for the temperature range of 225 to 275 °C. Therefore a self controlling deposition process typical to ALE was observed at this temperature range. X-ray diffraction measurements on films showed to be comparable with the data presented by Seim *et al.*. Stoichiometry and carbon content of the films were determined by TOF-ERDA and RBS. The carbon content was dependent on the deposition temperature (Figure 4). However, in the range of the self controlled growth the elemental contents correspond to those of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, indicating very poor quality of the resulted film. Bending vibrations were observed in the IR-measurements of films grown over 350°C because of the hydroxyl groups.

Summary of the Invention

It is an object of the present invention to eliminate the problems of the prior art and to provide a novel method of depositing lanthanide oxide thin films by an ALE type process. More specifically it is an object of the invention to provide a new process for depositing yttrium and lanthanum oxide thin films.

The invention is based on the surprising finding that organometallic cyclopentadienyl compounds of lanthanides together with water are successfully used as ALE source chemicals when depositing lanthanide oxides. According to the present invention, the reaction between the gaseous cyclopentadienyl compound of yttrium or lanthanum and water vapour or a mixture of oxygen and ozone gives rise to a controlled growth of high quality yttrium oxide or lanthanum oxide thin films.

According to a preferred embodiment of the invention, the yttrium or lanthanum oxide thin films are grown by an ALD type process using vaporized cyclopentadienyl compounds of La or Y and water vapor and or mixture of oxygen and ozone as precursors.

More specifically, the present method is characterized by what is stated in the characterizing part of claim 1.

A number of considerable advantages are achieved with the aid of the present invention. Thus, considerably high growth rate of yttrium and lanthanum oxide thin films are achieved at relatively low deposition temperature, Very cheap and safe source of oxygen, namely water, can be applied. The yttrium and lanthanum source chemicals of the present invention results in a growth rate of even five times faster compared to conventionally used thd compounds. Furthermore, the stoichiometry, morphology and crystallinity of the films deposited according to the present invention are better compared to films grown from thd compounds. Generally can be said, that smoothness of the Y_2O_3 thin films grown with new source materials are fully comparable with smoothness of the films grown with $Y(thd)_3$.

Detailed Description of the Invention

By aid of the present invention a growth rate of 1.25 to 1.35 Å/cycle for Y_2O_3 thin film on a silicon substrate is achieved, when $CpMe_3Y$ and water are used as the source materials and the deposition temperature is in the range of 200 to 400°C (ALE window). Thickness of the films grown is linearly dependent to the number of the deposition cycles. Films are polycrystalline with the dominant reflection of (400) when low deposition temperatures (200 to 300°C) are used, whereas when higher deposition temperatures are used (222) reflection (222) dominant. The roughness of the surface is dependent on the deposition temperature. Films that are smoothest by morphology are grown below 250°C. Stoichiometric Y_2O_3 thin

films can be prepared already at such a low temperature as 200 °C. The contents of the analyzed impurities in the thin films are small.

The growth rate of Y_2O_3 thin film on a silicon substrate by using Cp_3Y source material is 1.65 to 1.85 Å/cycle at the deposition temperature range of 250 to 400°C. Films are polycrystalline with the (222) reflection being dominant. Films that are most uniform by morphology are grown below 250°C.

The invention, where new Cp type ALE source materials are used, over five times faster growth rate of the Y_2O_3 film compared to a process where $Y(thd)_3$ and ozone are used as source materials is achieved. In addition, the Y_2O_3 thin films grown according to the present invention possess many properties such as stoichiometry, morphology and crystallinity that are concurrent with or even better than those of films grown with $Y(thd)_3$.

According to the present invention lanthanum oxide films can be prepared from $CpMe_3La$ even already at deposition temperatures of 165 to 175 °C. The deposition rate is 1.8 to 1.97 Å/cycle. The lanthanum oxide film grown is polycrystalline and reacts with humidity. Despite of that the films were observed to be smooth by morphology.

Cp_3La decomposes at a temperature very close to its evaporation temperature and thus the deposition of the lanthanum oxide films from Cp_3La according to the present invention is not possible.

Definitions

Generally a "thin film" refers to a thin coating or surfacing in thickness of below 1 μm prepared by a production method of a thin film onto a substrate. Thin films are used in fields of technology for numerous different applications. General range of uses are *inter alia* components in microelectronics, corrosion protecting

coatings, applications of opto-electronics, different sensors and magnetic applications.

For the purposes of the present invention, an "ALE type process" designates a process in which deposition of vaporized material onto a surface is based on sequential self-saturating surface reactions. The principle of ALE process is disclosed, e.g., in US 4 058 430.

One deposition cycle also referred to as a "cycle" preferably consists essentially of

- feeding a vapor phase pulse of a metal source chemical with the help of an inert carrier gas into the reaction space;
- purging the reaction space with an inert gas;
- feeding a vapor-phase pulse of an oxygen source chemical with the help of an inert carrier gas into the reaction space; and
- purging the reaction space with an inert gas.

Yttrium and lanthanum source materials

Tris(cyclopentadienyl)yttrium (Cp_3Y) and tris(methylcyclopentadienyl)yttrium (CpMe_3Y) are used as yttrium source materials. Tris(cyclopentadienyl)lanthanum (Cp_3La) and tris(methylcyclopentadienyl)lanthanum (CpMe_3La) were tested as lanthanum source materials and CpMe_3La is used as lanthanum source chemical. The cyclopentadienyl source materials tested in experiments used were prepared, excluding Cp_3La , in the Russian Science Academy, Institute of Organometallic Chemistry in Nizhny Novgorod. The manufacturer of the Cp_3La source material was Strem Chemical, Inc. (Newburyport, MA, USA, product no 57-3000, 99.9% La). In addition, in order to carry out a comparison, $\text{Y}(\text{thd})_3$ and $\text{La}(\text{thd})_3$ were also used as source materials. Thd source materials were synthesized according to the synthetic procedure of Eisentraut and Sievers [111] and they were purified by sublimation.

CpMe_3Y and Cp_3Y used in deposition of the Y_2O_3 films in ALE deposition, react with oxygen and humidity, therefore their handling has to be done in an inert way. The structures of the source materials are shown in Figure 5. CpMe_3Y is yellow in color and Cp_3Y is pale gray. The melting point of Cp_3Y is 295°C but data for CpMe_3Y are missing in the literature.

The structures of CpMe_3La and Cp_3La are similar with the corresponding yttrium compounds, but the center atom is lanthanum. These compounds are also sensitive to air and humidity. The melting point of CpMe_3La is 155°C and the melting point of Cp_3La is 395°C .

Substrates

$\text{Si}(100)$ and soda glass cut into pieces in size of $5 \times 5 \text{ cm}^2$ were used as substrates. Soda glasses and silicon pieces were washed in ultrasonic washer in a period of 10 min in ion exchanged water and 10 min in ethanol (Etax A, Primalco).

Thickness measurements of the deposited Y_2O_3 and La_2O_3 thin films

To determine the growth rate of a thin film, thickness of the film has to be known. It is easy to estimate visually great changes in thickness in different points of the film. In that case it is question of thickness gradient of the thin film, which can be

caused eg. by inadequate feed of the source material, leak in the reactor or a partial decomposition of the source material. In this work thickness of the films were measured by spectrophotometer, reflectometer and for some films with TOF-ERDA (*Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis*). Since the films grown on silicon substrate are most significant in view of possible applications, analyzing only these films was focused on.

Determining crystallinity of the deposited Y_2O_3 and La_2O_3 thin films

Crystallinity of the thin films were evaluated by X-ray diffraction using a Philips PW 1800 X-ray diffraction device. Ni filtered $\text{CuK}\alpha$ line ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) was used in measurements.

Surface morphology of the Y_2O_3 and La_2O_3 thin films

On part of the films grown on silicon substrate morphological studies were performed with an atomic force microscope. Nanoscope III Multimode SPM (Digital instruments Ltd, Santa Barbara, Ca, USA) atomic force microscope in the Laboratory of Physics at Helsinki University of Technology was used as the equipment. All measurements were carried out with oscillating, i.e. *tapping* function mode. The principle of the atomic force microscopy is explained in Chapter 7.5.3.1. Samples in area of about 1 cm^2 were cut off from films to be measured, from a film grown onto a front $\text{Si}(100)$ substrate of the flow direction. Surface morphology was first measured from samples with relatively large scanning field ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$), after which an area of $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ was measured. The scanning frequency was 1-2 Hz. Validity of the data was tried to confirm by changing the probe tip and by carrying out checking measurements. Integrated silicon inserts (Nanosensors GmbH, BRD), in length $125 \mu\text{m}$, resonance frequency of 200 to 400 kHz and spring constant of 30 to 50 N/m were used as probe tips. Root mean square (*rms*) was generally used as the value of roughness of the surface, rms being calculated from an equation (7):

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_{ave})^2}{n}}$$

(7)

wherein, R_{rms} = rms roughness (nm)

Z_i = height value of single measure points

Z_{ave} = mean value of the height values present in the picture

n = number of the measure points in the picture

The rms value for roughness states therefore the mean variation of height variation of the surface.

Stoichiometry and the elemental composition of the Y_2O_3 and La_2O_3 thin films

Elemental composition measurements were carried out from four Y_2O_3 thin films with TOF-ERDA method at the Accelerator Laboratory of the Department of Physics of the University of Helsinki.

Experiment 1

Deposition of Y_2O_3 thin films from $CpMe_3Y$ and water

Deposition of the Y_2O_3 thin films were performed in a flow type F-120 reactor manufactured by ASM Microchemistry. The schematic diagram of the reactor used is shown in Figure 6. Reactor is provided with eight different separate heating blocks. The source material was vaporized at the evaporation temperature in the first block and by increasing the temperature block by block the vapor of the source material was conveyed with aid of pulsing the carrier gas (N_2) into the substrate space. Because of the temperature gradient vapor of the source material is not able to condense on the conduit walls. The source material pulses were separated from each other by inert purging pulses (N_2). Nitrogen gas was generated by a nitrogen gas generator (Nitrox UHPN 3000-1). Grade of purity of nitrogen was >99.999 %. Depositions were performed at pressure of 1 to 2 mbar.

The deposition parameters, such as the number and length of pulses, and temperatures of the heating blocks, were controlled by a computer.

Favorable deposition conditions for Y_2O_3 were determined. Since $CpMe_3Y$ is sensitive to air and humidity, analyzing the source material was not performed.

The $CpMe_3Y$ source material was stored in an Ar cabin (Vacuum Atmospheres Company, Hawthorne, CA, USA), in which the source material ship was loaded for each depositing needed amount of source material. The purity of Ar gas was 99.999 % (AGA). When $CpMe_3Y$ reacts with air, its surface darkens in few minutes. Water was used as the oxygen source.

In order to grow a smooth film, suitable source material and purging pulses were determined at the deposition temperature of 300 °C.

In order to define the ALE window temperature series of growth experiments was performed with the same pulsing times, in which series the temperature range was 175 to 450 °C. The number of the deposition cycles were then 1000.

In order to determine the linearity of the growth rate, the number of the growth cycles were changed from 500 to 4000.

The effect of the length of the pulses on smoothness was examined in the deposition temperature of 250 °C. The length of the $CpMe_3Y$ pulse was varied between 0.7 to 1.5 s and the length of the water pulse between 0.7 to 2 s, correspondingly.

Also the effect of longer pulses on the deposition temperatures of 200 to 300°C were studied.

Depending on the reactor used 110 to 135 °C was determined to be as an suitable evaporation temperature for CpMe_3Y . Initially 300 °C was selected as the deposition temperature. Length of the source material and water used as oxidant was chosen to be 0.7 s and the purging pulse between the source material pulses 1 and 1.2 s. The number of cycles was 1000. A blue film of uniform quality was obtained as a result for the front and back substrate. Profile was present at length of about 0.5 cm only on the front edge of the front substrate. This was suspected to be due an insufficient purging, but because of the small gradient in the profile, the deposition parameters were not changed. The consumption of the source material was ~0.3 mg/cycle. The thickness of the film was measured by spectrophotometer to be in each measure point 124 to 125 nm, and thus the growth rate was over 1.2 Å/cycle, that is about five times faster when compared to the use of $\text{Y}(\text{thd})_3$ as a source material.

The growth rate as a function of the deposition temperature of depositions carried out with a same pulsing and at a deposition temperature range of 175 to 450 °C is shown in Figure 7.

It can be seen from Figure 35 the deposition range according to the ALE window is between 200 and 400°C. Within this range the growth rate varies between 1.2-1.35 Å/cycle. It is clear that within this range, the ALE deposition of the Y_2O_3 thin films succeeds very well and is reproducible. When deposition temperature was 450 °C, the source material decomposed.

In order to define the linearity of the growth rate as a function of deposition cycles, the number of the cycles were altered from 500 to 2000, the deposition temperature being 300 °C (Figure 8). Also the duration of the precursor pulses were kept constant.

Thickness of the films were found to grow linear, as the number of the deposition cycles increased. This in part ensures the presence of an ALE type deposition process.

The effect of the length of the source material on the growth rate

The effect of doubling the $CpMe_3Y$ source material pulse was studied in deposition temperatures of 200, 250, and 300 °C. Also the purging pulse following the source material pulse was doubled. The pulsing time of the oxidant was not changed. Consumption of the source material was doubled and the growth rate increased up to 20 % in deposition temperatures of 250 and 300 °C, but only about 10 %, when the deposition temperature was 200 °C. A possible reason for increased growth rate can be partial decomposition of the source material at higher temperatures or insufficiency of the initial the source material to saturate the surface.

The effect of the oxidant on the growth rate

Increasing the pulsing time of the water used as oxidant from 0.7 seconds to 1.5 second had no effect on the growth rate.

Experiment 2**Deposition of Y_2O_3 thin films from $CpMe_3Y$ and ozone**

Y_2O_3 films were grown according to examples 1 but by using ozone and combined ozone and water instead of plain water as an oxygen source material.

About 3.5 % of the ozone-oxygen mixture used in part of the deposition was generated by a Fischer Model 502 ozone generator (Fischer Labor- und Verfahrenstechnik GmbH, Meckenheim/Bonn, BRD) from oxygen (AGA, 99.999 %).

This was considered to have an effect especially on the crystallinity of the films grown. The consumption of the source material was followed by weighting of the source material before and after the deposition.

Si(100) and soda glass were used as substrates. Native oxide layer was not removed from the surface of the Si(100) substrate. Substrates were placed in the reaction space sequentially (Figure 30, page 59). The soda glass substrates were on the opposite side with respect to the Si(100) substrates.

Changing the oxidant from water to a mixture of oxygen and ozone (pulsing time 2s) caused no change that would effect on the growth rate. However, when using a combined water and ozone pulsing there was observed a growth rate on front substrate of 1.65 Å/cycle, that is about 30 % higher than the value obtained at the same deposition temperature (300°C) by using plain water as the oxidant. It has to be noted that also a mixture of water vapour, oxygen and ozone can be used.

Comparative experiment

ALE depositions using $\text{Y}(\text{thd})_3$ as the yttrium source material and ozone as the oxygen source

By using $\text{Y}(\text{thd})_3$ as a source material and ozone as an oxidant depositions were performed in order to grow Y_2O_3 thin films. The deposition parameters according to the studies of Putkonen *et al.* as deposition parameters were used. Since Putkonen *et al.* have only recently done a broad study on deposition of the Y_2O_3 films with the $\text{Y}(\text{thd})_3$ source material, there was considered to be no need to continue this study.

Suitable evaporation temperature for $\text{Y}(\text{thd})_3$ was determined to be 135 to 145°C. Length of the $\text{Y}(\text{thd})_3$ source material pulse was 0.7 s and length of the following purging pulse was 1 s. The length of the ozone pulse used as an oxidant was 2 s and the length of the purging pulse was 2 s. All depositions were carried out inside the ALE window determined by Putkonen *et al.* at the temperature of 350 °C. The growth rate of the films were 0.23 to 0.25 Å/cycle, which well corresponds to the studies of Putkonen *et al.*. The results of this experiment are presented later and compared to the results of experiment 1 and 3.

Experiment 3

Cp_3Y as the yttrium source material and water as the oxygen source

The Cp_3Y source material is sensitive to air like CpMe_3Y , thus the handling of the source material, loading the source material ship, conveying to reactor and defining an appropriate evaporation temperature was performed in the same way as explained in experiment 1. Water was used as an oxidant in deposition of the Y_2O_3 thin films.

In order to define an ALE window, depositions of the Y_2O_3 thin films were performed at temperature range from 200 to 400°C. In order to define linearity of the growth rate the number of the deposition cycles were varied from 300 to 4000 at a deposition temperature of 300 °C. The effect of the length of the source

material pulses were studied in the deposition temperature range from 200 to 300°C.

Temperature between 150 and 155 °C was determined to be an appropriate evaporation temperature of Cp_3Y . The length of the pulses of Cp_3Y and water were 0.7 s and the purging pulses between the source material pulses were 1 and 1.2 s. The number of the pulses was 1000 and the deposition temperature was 300 °C. A yellow, smooth thin film was obtained on both Si(100) substrates. The thickness of the film for front substrate was 170 nm and for the back substrate 160 nm indicating excellent thickness uniformity of the film grown on Si(100) substrate. The growth rate (1.7 Å/cycle) was considerably higher than by using the CpMe_3Y as an Y source (1.25 Å/cycle).

The effect of the deposition temperature on the growth rate

The effect of the deposition temperature on the growth rate was studied in a temperature range from 175 to 400 °C (Figure 9).

The growth rate was very high, even 1.8 Å/cycle, which is about 50 % higher than that measured with CpMe_3Y .

To study the linearity of the growth rate, the number of the deposition cycles was changed from 300 to 2000 by using a deposition temperature of 300°C (Figure 10). The pulsing times were constant. The result proved to be similar as in the case of the CpMe_3Y source material indicating ALE type of growth.

The effect of the length of the source material on the growth rate

Doubling the length of the Cp_3Y source material pulse from 0.7 seconds to 1.5 seconds did not increase the growth rate, when the deposition temperatures were 250 and 300°C. At deposition temperature of 200°C the growth rate increased less than 10 %. The initial pulsing times were completely sufficient to saturate the surface. However, in experiment 1 the lengthening the pulses was found to have a clear influence on the growth rate, when CpMe_3Y was used as the source material.

A summary of the growth rates of the Y_2O_3 thin films as a function of the deposition temperature by using $\text{Y}(\text{thd})_3$, CpMe_3Y , and Cp_3Y source materials is shown in Figure 11. The growth rates of the films deposited with the $\text{Y}(\text{thd})_3$ source material are obtained from a study of Putkonen *et al.*.

Stoichiometry and elemental composition

TOF-ERDA measurements were carried on for four Y_2O_3 thin films: films prepared by using the CpMe_3Y source material at the depositing temperatures of 200, 300, and 400 °C and films prepared by using Cp_3Y source material at the deposition temperature of 300°C. Measured films had been prepared several months earlier and they were stored in a desiccator. A summary of data is presented in table 1.

Table 1. Data of the TOF-ERDA measurements.

| The source material | T _{deposition} [°C] | Y [at %] | O [at %] | Y/O-ratio | C [at %] | H [at %] | Cl [at %] | Thickness [nm] |
|-------------------------|------------------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------------|
| CpMe_3Y | 200 | 36.4 | 55.9 | 0.652 | 0.5 | 6.8 | 0.4 | 110 |
| CpMe_3Y | 300 | 37.4 | 55.7 | 0.671 | 0.2 | 3.5 | 3.1 | 110 |
| CpMe_3Y | 400 | 39.9 | 58.7 | 0.680 | 0.2 | 0.9 | 0.25 | 120 |
| Cp_3Y | 300 | 39.6 | 58.0 | 0.683 | 0.5 | 1.8 | 0 | 155 |

The theoretical Y/O ratio of Y_2O_3 is 0.667. Analyzed films correspond quite well on the theoretical proportion. The carbon contents were very small compared to the carbon contents of the Y_2O_3 thin film grown with $Y(thd)_3$. Increase in the hydrogen content by increasing the deposition temperature was notified also when using the $Y(thd)_3$ source material. When using $Y(thd)_3$, the Y/O ratio increased from 0.39 to 0.62, when the deposition temperature was increased from 200 °C to 400 °C. By using $CpMe_3Y$ source material, almost stoichiometric Y_2O_3 films were able to be grown already at 200°C. By using the Cp_3Y source material results were very concurrent than by using the $CpMe_3Y$ source material. Chlorine analyzed as impurity in the films originated from YCl_3 used in the production of the source material.

As a summary of the composition analyses it can be said that the quality of the Y_2O_3 thin films grown with the new Cp source materials with regard to elemental composition (stoichiometry, impurities) is clearly better than by using the $Y(thd)_3$ source material.

Morphology of the Y_2O_3 thin films

The growth of the Y_2O_3 thin films starts via nucleation. During the deposition the deposition centers or nuclei grow and agglomerate. The surface will remain rough at microscopic scale. As the thickness of the films increase also the roughness of the surface increases. Y_2O_3 thin films grown at macroscopic scale are very smooth. AFM provides a good chance to study the smoothness of the surface. Possible impurities such as dust particles on the surface of the film may cause some problems.

The effect of the deposition temperature on rms roughness

When studying Y_2O_3 thin films grown in different deposition temperatures, it was observed that the morphology of the surface depends strongly on the deposition temperature. Two dimensional AFM pictures of the Y_2O_3 thin films grown at 200°C and 300°C are presented in Figure 12. $CpMe_3Y$ and water were used as the

— source materials. The number of the deposition cycles is 1000. Scanning area was $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$. At a deposition temperature of 200°C the film produced was very smooth when measured from several different points. The value of the rms roughness was 0.9 nm. When the deposition temperature was 300°C , rms roughness was 6.8 nm. Films were almost of the same thickness. The increase of rms roughness is likely due to the increase of crystallinity or the decomposition of the source material. When the deposition temperature was 400°C , the surface turned very rough (rms roughness: $\sim 25\text{ nm}$).

Similar change in the morphology of the surface when increasing the deposition temperature was observed also with Y_2O_3 thin films, that were grown by using Cp_3Y as the source material. AFM pictures of Y_2O_3 thin films, scanning area of $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ are presented in Figures 41a-f, prepared at the deposition temperatures of 200, 225, 250, 275, 350, and 400°C . The number of the deposition cycles was 1000. It has to be noted, that the scale of the z axis varies.

Putkonen *et al.* have produced MgO thin films by using Cp_2Mg and water as the source materials. In that case a similar dependency was observed between the rms roughness and the deposition temperature of the film.

The roughness of the Y_2O_3 thin films as a function of thickness

The rms roughness of the Y_2O_3 thin films with regard to the number of the deposition cycles is shown in Figure 13, when $CpMe_3Y$ and Cp_3Y were used as the source materials. The deposition temperature was $300^\circ C$. As the growth rate is higher by using Cp_3Y as the source material, also the thickness is greater than by using $CpMe_3Y$ as the source material. The differences of rms roughness on films grown with different source materials is explained in this way. The value of the rms-roughness is usually quite approximate with very rough surfaces. Since there existed some higher tops in the films, the rms roughness values of the AFM pictures vary with the same sample from different place and different scanning area. However, the AFM measurements of the thinner films showed very reproducible data with regard to the rms roughness. When the number of the deposition cycles was 500, the rms roughness for a film grown with $CpMe_3Y$ was 1.2 nm (thickness of the film 65 nm) and for film grown on Cp_3Y 2.2 nm (thickness of the film 85 nm). In the studies of Putkonen *et al.* [97] rms roughness of a Y_2O_3 film (thickness 70 nm) grown at the same temperature with $Y(thd)_3$ was 1.8 nm.

Crystallinity

Diffraction patterns of the Y_2O_3 thin films grown with three different source materials at $350^\circ C$ are shown in figure 14. The thickness of the measured thin films were 130 to 177 nm depending on the source material. Different reflection levels were measured by comparing the data of the measurements and data found from database with different Miller indices of Y_2O_3 . The Y_2O_3 thin films measured were concluded to be polycrystalline with all source materials. Crystalline structure was cubic. Films grown with new Cp compounds were more crystalline than with $Y(thd)_3$. The (222) reflection was notified to be dominant, whereas by deposition with $Y(thd)_3$ the (400) reflection was strongest by intensity.

Crystallinity as a function of thickness

The crystallinity degree of films remains constant while thickness increases. In that case the total intensity of diffraction peaks increase linearly as a function of the thickness of the films. The diffraction patterns of the Y_2O_3 thin films grown with $CpMe_3Y$, 125, 260 and 590 nm in thickness are showed in Figure 15. The deposition temperature was 300 °C. The other deposition parameters were the same, only the number of the deposition cycles were increased.

Similar dependency was observable when using Cp_3Y as the source material.

Crystallinity as a function of temperature

Diffraction patterns for the Y_2O_3 thin films grown with $CpMe_3Y$ at the temperature range of 175 to 400° C are shown in Figure 16. The number of the deposition cycles was 1000. Since the growth rates are different in different temperatures, also the thickness of the films are slightly different. However, at the constant growth range (200 to 400°C) the crystallinity can be compared. For films grown at 200 to 300 °C, crystallinity increased when temperature increased. The dominant reflection was in that case due to the (400) level. When the deposition temperature was increased the dominant reflection of the polycrystalline film changed into (222).

When Cp_3Y was used as the source material the dominant (222) orientation was observed through the whole temperature range of 175 to 400°C (Figure 17). Crystallinity grew as expected by increasing the deposition temperature.

The effect of the oxidant on crystallinity

In two depositions CpMe_3Y was used as the source material and ozone or combined water and ozone as the oxidant. The number of the deposition cycles was 1000 and the deposition temperature was 300 °C. When ozone was used as an oxidant instead of water, crystallinity increased clearly. Remarkably was at this case the change of the dominant reflection from (400) to (222). However, this result was not confirmed with further depositions.

The effect of the substrate material on crystallinity

Diffraction for Y_2O_3 thin films on Si(100) and soda glass substrates are shown in Figure 18. Cp_3Y was the source material and the deposition temperature was 275 °C. The same reflections were observable for both films grown onto the substrates. The intensity of the peaks were noted to be even slightly higher on soda glass substrate (100) when compared to silicon. The structure of films grown at low temperatures on glass substrates was amorphous.

Experiment 4**Deposition of the La_2O_3 thin films using CpMe_3La , or Cp_3La as a lanthanum source material and ozone as oxygen source**

The handling and defining the evaporation temperature of the new source materials, CpMe_3La and Cp_3La , were carried out in the same way as described in experiment 1. After the determination of the evaporation temperature, suitable deposition condition for deposition the La_2O_3 thin films were tried to find.

Results from the deposition of lanthanum oxide thin films with Cp_3La

A suitable evaporation temperature of Cp_3La was determined to be 250 to 255 °C. The pulsing time of the source materials was 1 s and the duration of the purging pulse was 1.2 s. The deposition temperature was 300 °C. A strongly profiled film was obtained as a result. This was because of decomposition of the source material in the deposition temperatures in question. When the deposition

temperature was lowered by intervals of 10 °C down to 260 °C, growth of any La_2O_3 thin film did not take place. This was noted to be due to decomposition of the Cp_3La source material close to the evaporation temperature.

Results from the deposition of the lanthanum oxide thin films with CpMe_3La
Evaporation temperature of CpMe_3La was 155 to 160 °C. By using the same pulsing times and deposition temperatures as in studies of Cp_3La , thin films with a strong thickness profile was obtained. By lowering the deposition temperature, decomposition of the source material could be hindered. Finally, at the deposition temperatures of 160 to 165°C an smooth film was grown (the number of cycles was 1000). Films were observed to react quite rapidly with air and humidity, which changes their structure. In the studies of Nieminen *et al.* it was concluded that the La_2O_3 films grown from $\text{La}(\text{thd})_3$ source material reacts with humidity. The growth rate on the front substrate of the grown film was 1.97 Å/cycle and for the back substrate 1.7 Å/cycle. The growth rate was thus five times bigger than compared to the process where $\text{La}(\text{thd})_3$ was used as a source material. Because of the reaction of the films with air, the deposited lanthanum oxide films were stored in an Ar-cabin.

Comparative experiment

Deposition of lanthanum oxide thin films with $\text{La}(\text{thd})_3$

A suitable evaporation temperature was determined to be 170°C. The deposition of the La_2O_3 thin film was carried out according to the study of Nieminen *et al.* in the deposition temperature of 300 °C. Since the produced film was in accordance with the data of Nieminen *et al.*, and thus it gave practically no new knowledge, it was decided to transfer to using new organometallic La source materials.

Crystallinity

Diffraction pattern of the lanthanum oxide thin film (thickness 200 nm) grown at 165°C is shown in Figure 19. CpMe₃La and water were the source materials.

The film is polycrystalline and the dominating reflection is (222). Other peaks of the mixed orientation were due to the (440), (332) and (631) reflections. The crystalline structure of the film is cubical. The cubical crystalline structure is metastable. Some of the peaks could not be indexed. Exactly similar diffraction pattern was also obtained for films grown at 160, 170 and 175 °C. However, an (002) orientation belonging to LaO(OH) found in studies of Nieminen *et al*, could not be observed. In the mentioned study the La₂O₃ thin film was oriented as (400).

Morphology

A typical AFM picture of the surface of a lanthanum oxide thin film is shown in Figure 20. The deposition temperature was 165 °C and thickness of the film was 195 nm. The value of the rms roughness was 5.9 nm. The surface is very homogenous in different points of the sample.

4. Brief Description of Drawings

Figure 1. The concept of the ALE window.

Figure 2. The growth rate of Y_2O_3 thin films for different thd type source materials as a function of the deposition temperature. In addition, data for impurity analyses in different temperatures for carbon, hydrogen and CO_3 (Putkonen et al).

Figure 3. X-ray diffraction patterns for Y_2O_3 films on Si(100) and soda glass substrates in thickness of 280 nm, the deposition temperature being 350 °C (Putkonen et al.).

Figure 4. Dependence of the thickness and the carbon content of the La_2O_3 thin films on the deposition temperature according to Nieminen *et al.* [108].

Figure 5. The structure of $CpMe_3Y$ (left) and Cp_3Y .

Figure 6. Schematic diagram of the ALE-reactor used: 1. N_2 generator, 2. O_3 generator or formation of water vapor, 3. pulsing valves, 4. heating blocks, 5. source material ship, 6. feeding of the purging pulses, 7. substrate space and 8. outlet conduit for the pump.

Figure 7. The growth rate of the Y_2O_3 thin films at the deposition temperatures of 175 to 450 °C. $CpMe_3Y$ and water were the source materials.

Figure 8. The dependence of the Y_2O_3 thin films on the number of the deposition cycles, when $CpMe_3Y$ and water were the source materials. Deposition temperature 300 °C.

Figure 9. The growth rate of the Y_2O_3 thin films at deposition temperatures of 175 to 400°C. Cp_3Y and water were the source materials.

Figure 10. Dependence of the thickness of the Y_2O_3 thin film on the number of the deposition cycles, when Cp_3Y and water were the source materials. The deposition temperature is 300 °C.

Figure 11. The growth rates of Y_2O_3 films grown with different source materials (Cp_3Y , $CpMe_3Y$ ja $Y(thd)_3$) as a function of the deposition temperature.

Figure 12. The AFM pictures of the Y_2O_3 thin films grown with the $CpMe_3Y$ source material. Scanning field $10\ \mu m \times 10\ \mu m$. a) Deposition temperature 200 °C, thickness of the film = 120 nm, rms roughness = 0.9 nm, z-axel = 20 nm, b) 300°C, 125 nm, rms = 6.8 nm, z = 50 nm.

Figure 13. Rms roughness of Y_2O_3 thin films as a function of the number of the deposition cycles with $CpMe_3Y$ and Cp_3Y source materials. Deposition temperature 300°C.

Figure 14. The diffractograms of the Y_2O_3 thin films grown at 350 °C, when $Y(thd)_3$, $CpMe_3Y$, or Cp_3Y , were used as the source materials.

Figure 15. Diffraction patterns of the Y_2O_3 thin films grown with $CpMe_3Y$ in thickness 125, 260 and 590. Deposition temperature 300°C.

Figure 16. Diffraction patterns of the Y_2O_3 thin films grown at 175 to 400°C. $CpMe_3Y$ as the source material.

Figure 17. Diffraction patterns of the Y_2O_3 thin films grown at 175 to 400°C. Cp_3Y as the source material.

Figure 18. Diffraction patterns of Y_2O_3 thin film deposited by using Cp_3Y as the source material onto a) Si(100) ja b) soda glass substrate. The deposition temperature was 275 °C and the number of the cycles 1000.

Figure 19. Diffractograph of the lanthanum oxide film grown at 165°C. The number of the deposition cycles was 1000 and the thickness 200 nm. $CpMe_3La$ as the source material.

Figure 20. An AFM picture of a lanthanum oxide film of $2\ \mu m \times 2\ \mu m$ grown at 165 °C. The number of the deposition cycles was 1000 and the thickness of the film was 200 nm. $CpMe_3La$ was the source material. Rms roughness was 5.9 nm.

【書類名】 外国語図面

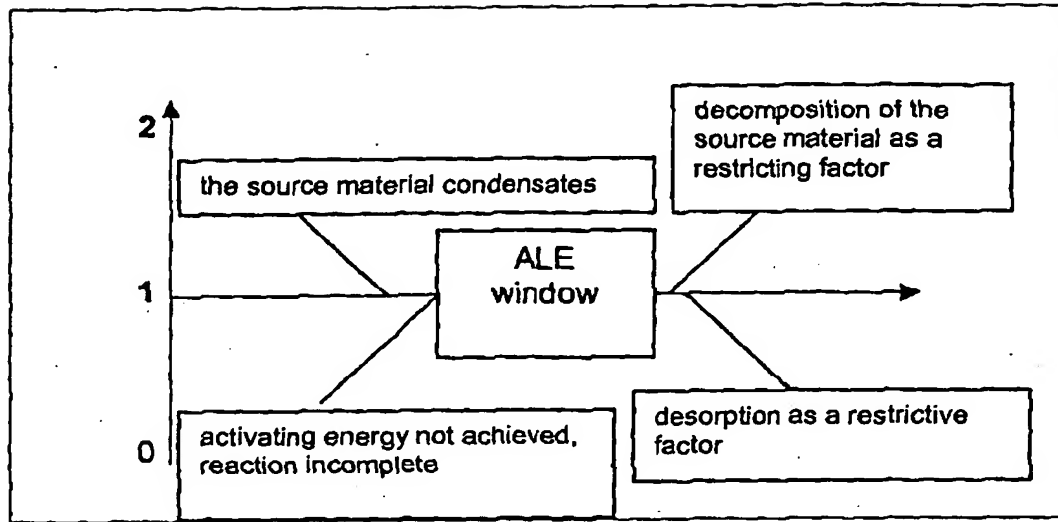
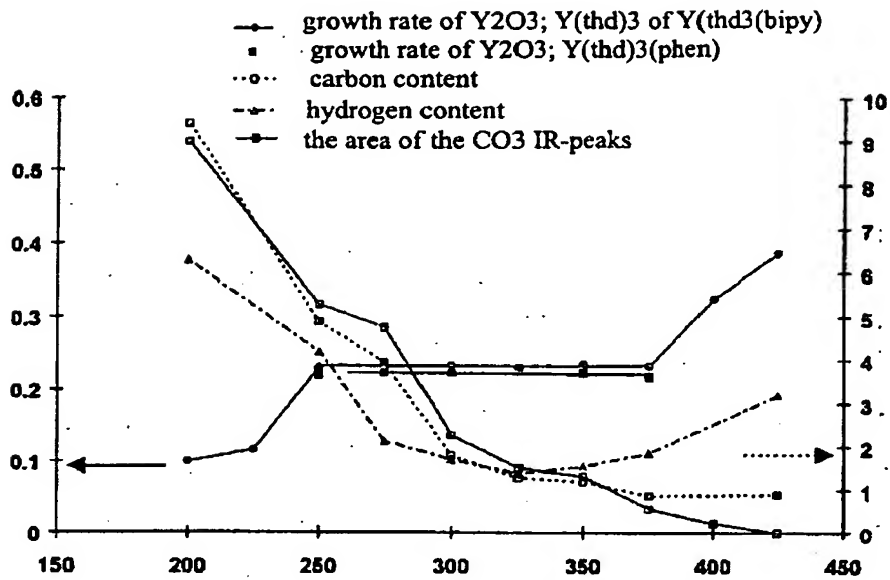
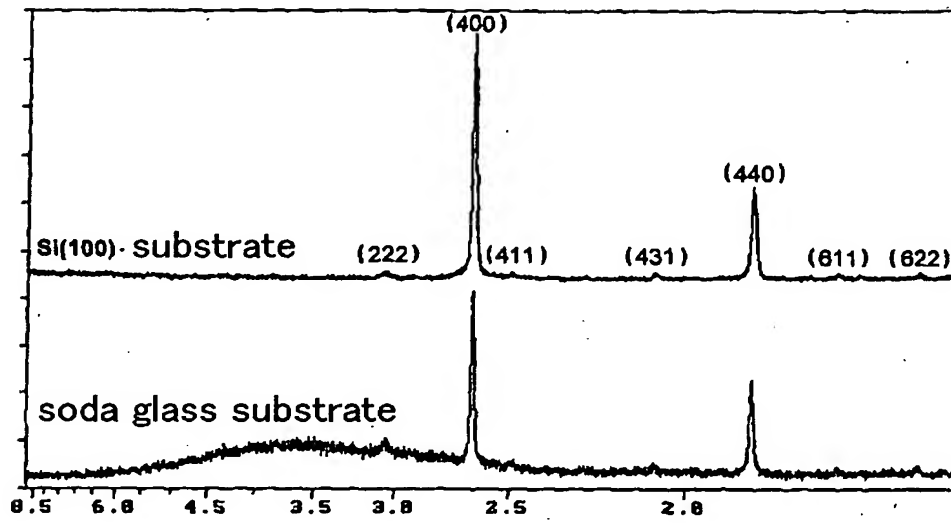


Fig. 1



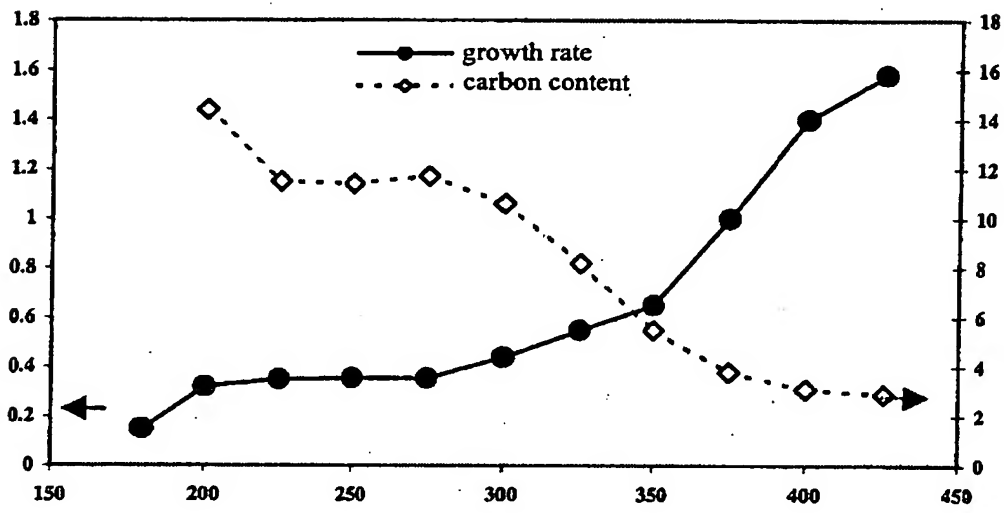
(Vertical axis on the left: Growth rate / Å/cycle
 Vertical axis on the right: content of impurities /at-%
 the relative area of the CO₃ IR-peaks
 Horizontal axis: deposition temperature /°C)

Fig. 2



(Vertical axis: relative intensity
horizontal axis: d value/Å)

Fig. 3



(Vertical axis on the left: growth rate / Å/cycle
vertical axis on the right: carbon content / at-%
horizontal axis: deposition temperature / °C)

Fig. 4

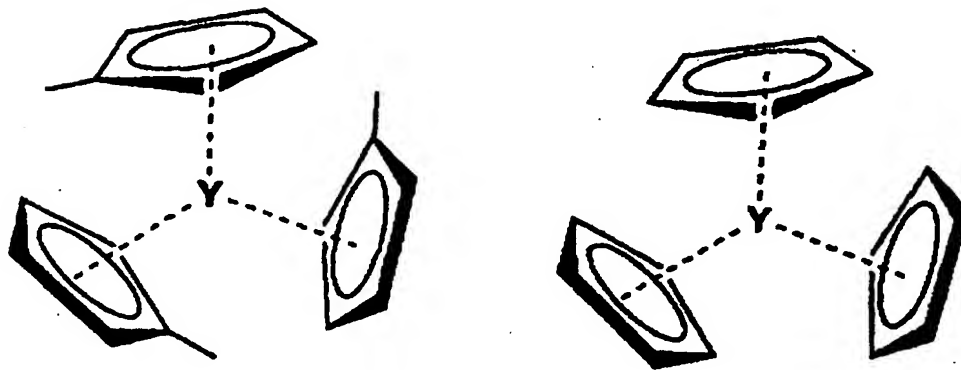


Fig. 5

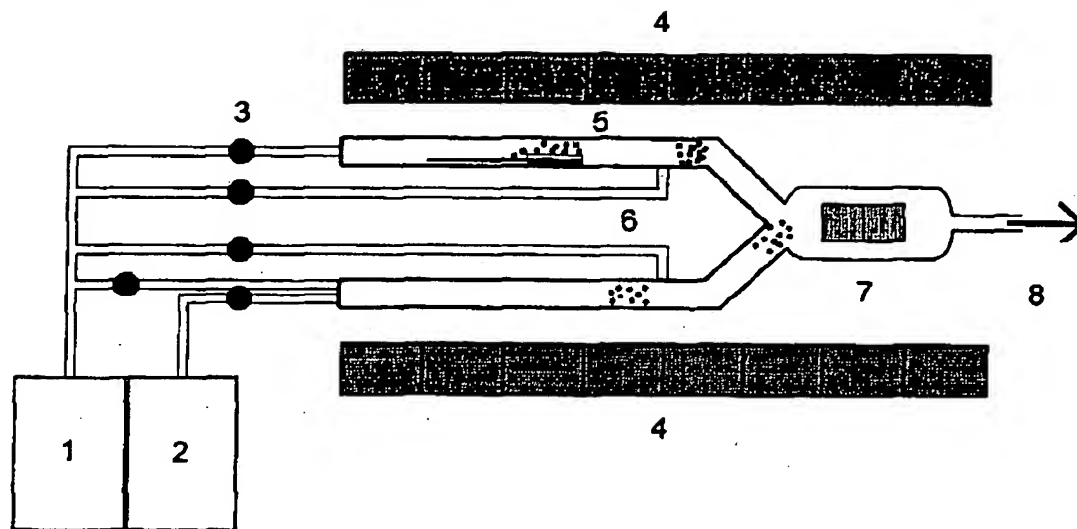
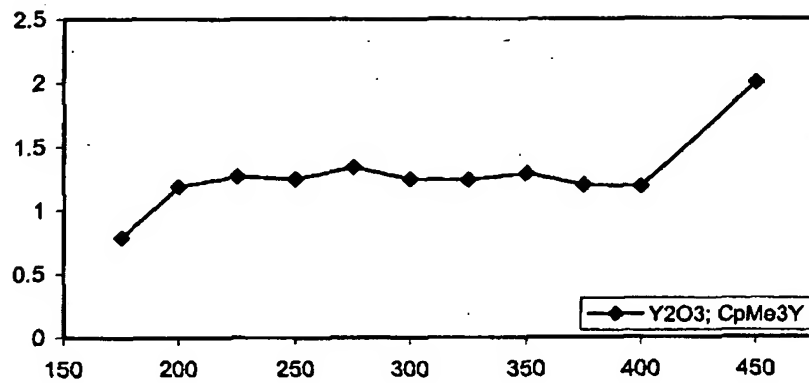
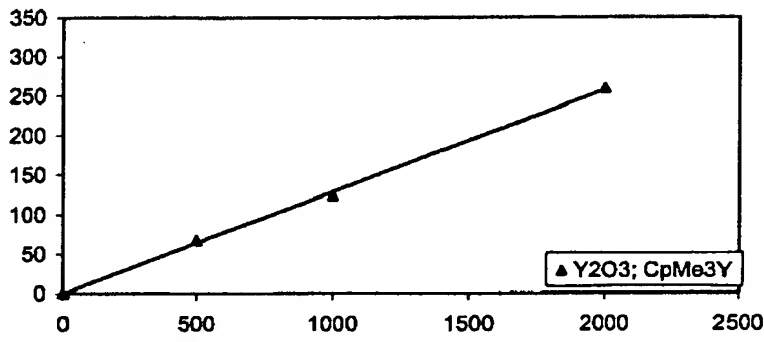


Fig. 6



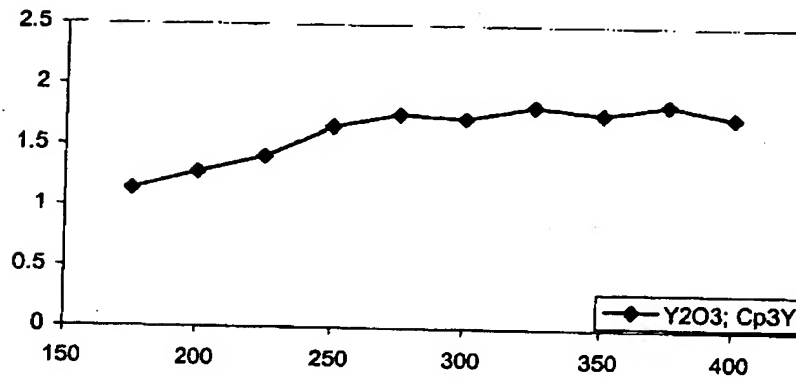
(Vertical axis on the left: growth rate / Å/cycle
horizontal axis: deposition temperature / °C)

Fig. 7



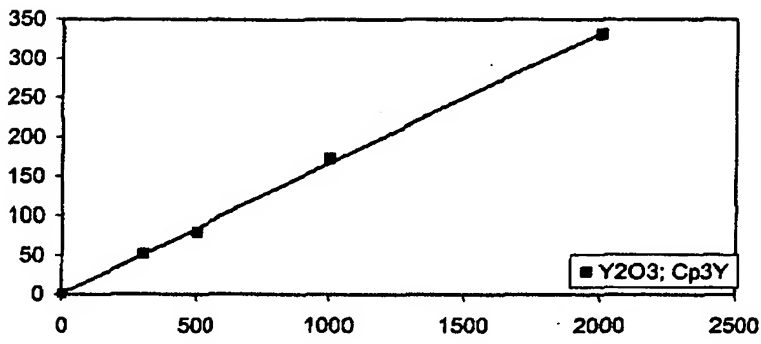
(vertical axis on the left: thickness /nm
horizontal axis: number of cycles)

Fig. 8



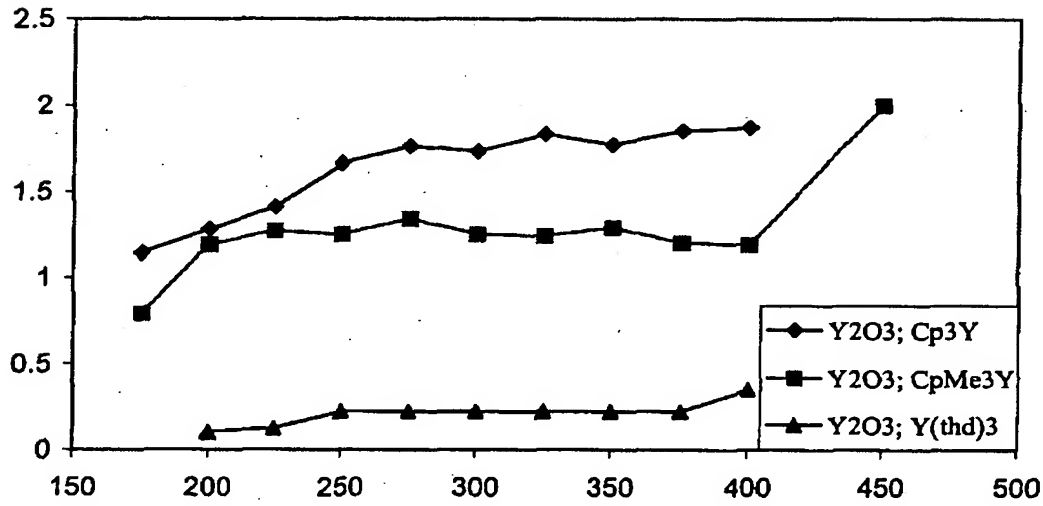
(Vertical axis on the left: growth rate / Å/cycle
horizontal axis: deposition temperature /°C)

Fig. 9



(Vertical axis on the left: thickness / nm
horizontal axis: number of cycles)

Fig. 10



(Vertical axis on the left: growth rate / Å/cycle
horizontal axis: deposition temperature / °C)

Fig. 11

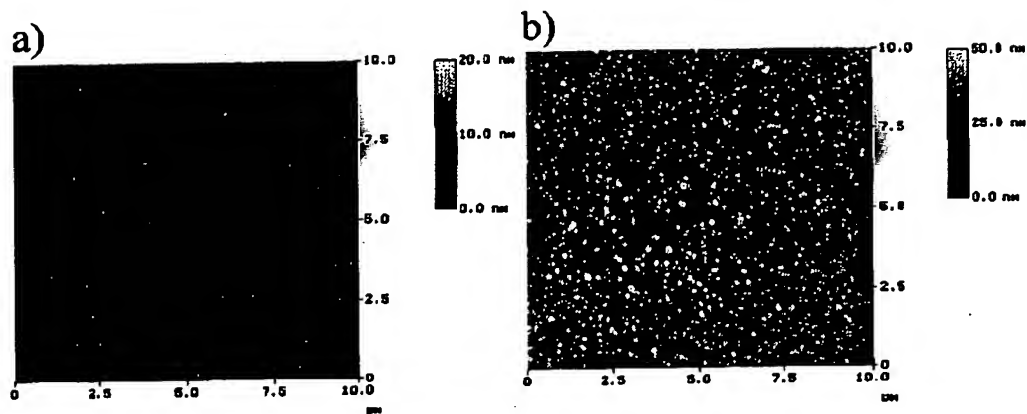
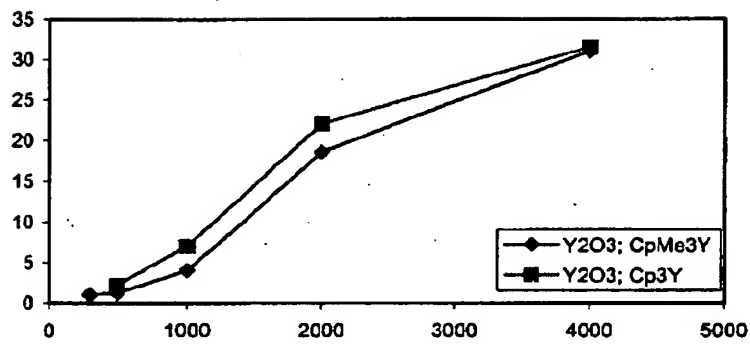
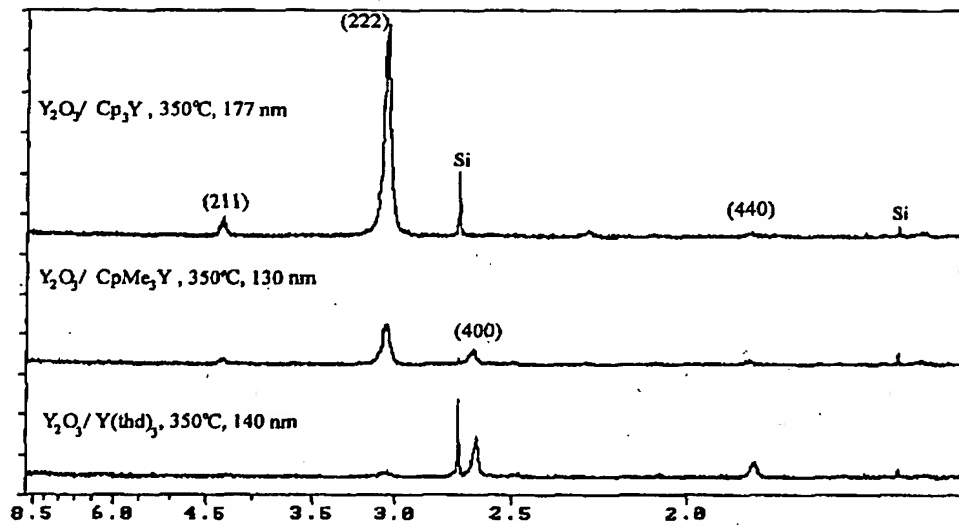


Fig. 12



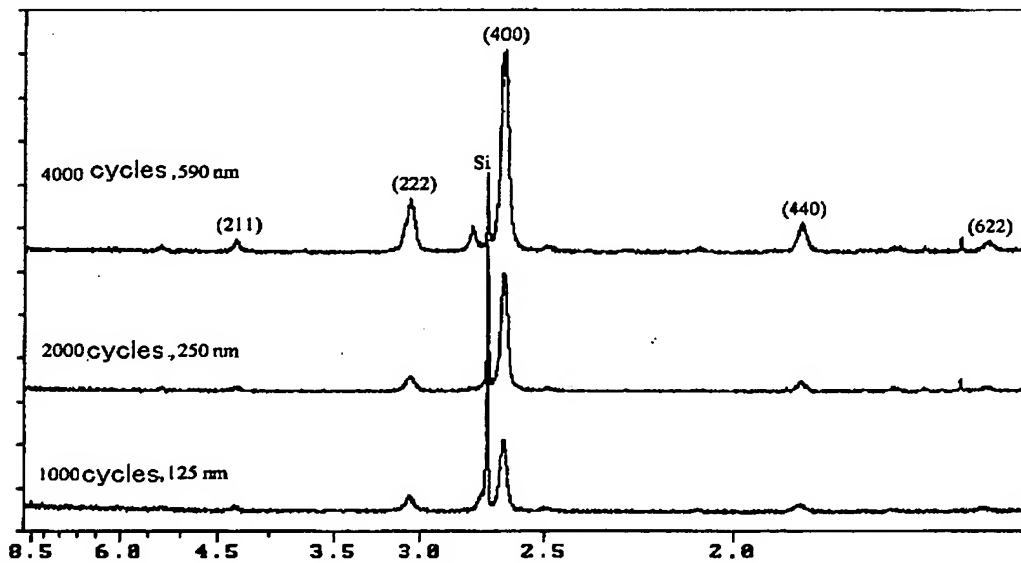
(Vertical axis: rms roughness /nm
Horizontal axis: number of cycles)

Fig. 13



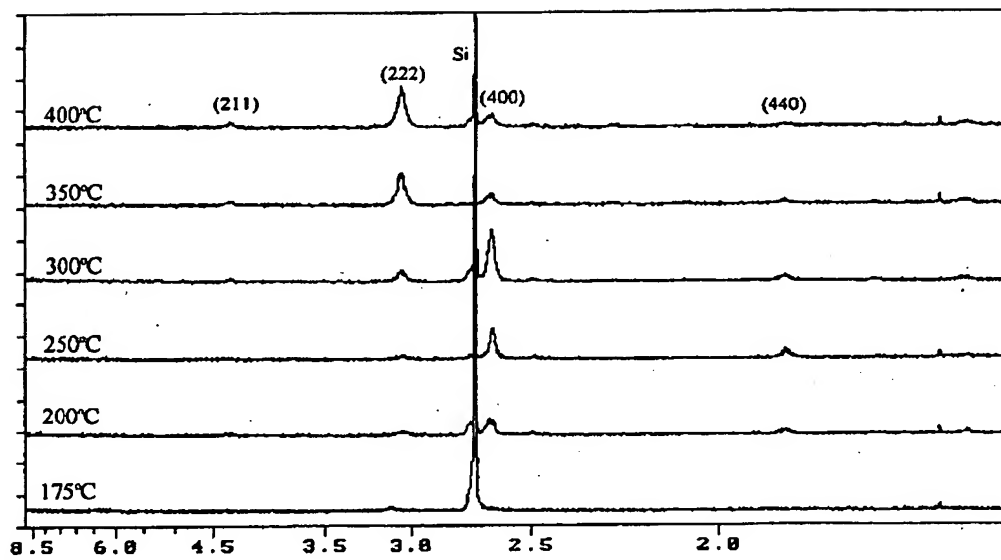
(Vertical axis: relative intensity
horizontal axis: d value / Å)

Fig. 14



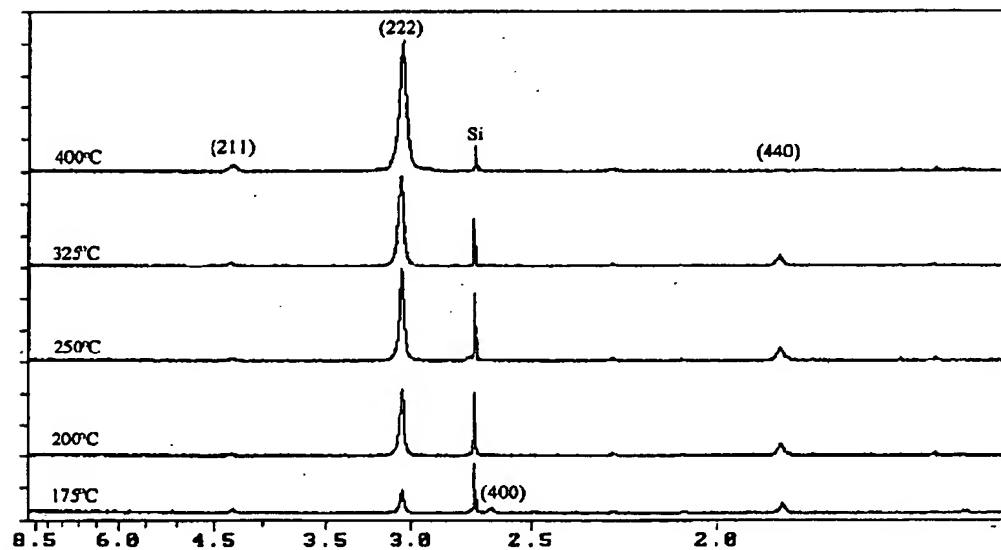
(Vertical axis: relative intensity
horizontal axis: d value / Å)

Fig. 15



(Vertical axis: relative intensity
horizontal axis: d value /Å)

Fig. 16



(vertical axis: relative intensity
horizontal axis: d value /Å)

Fig. 17

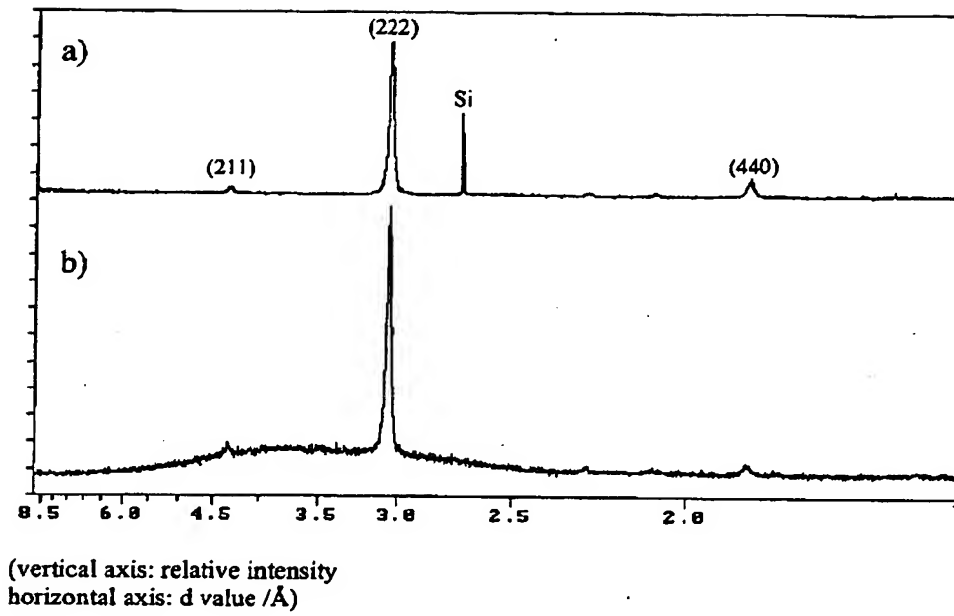


Fig. 18

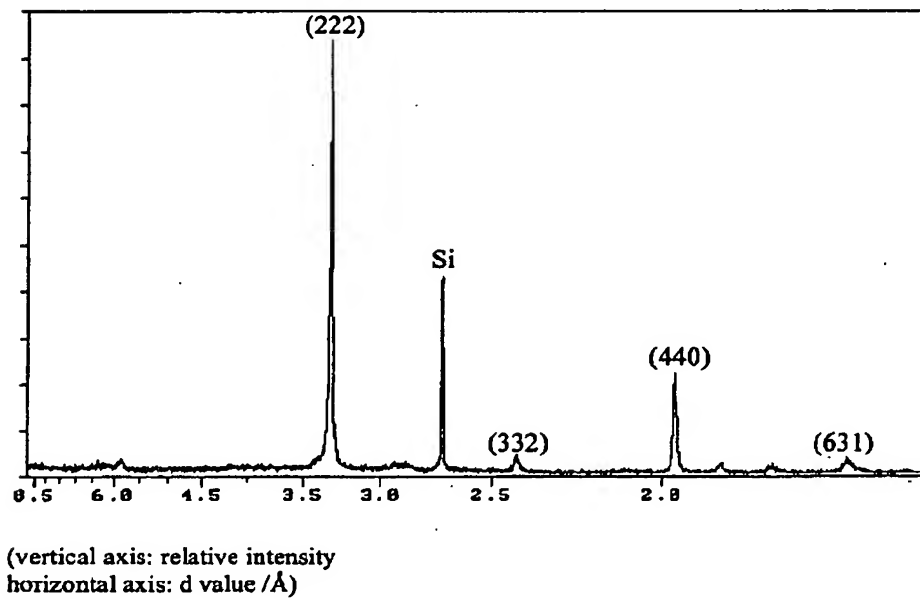


Fig. 19

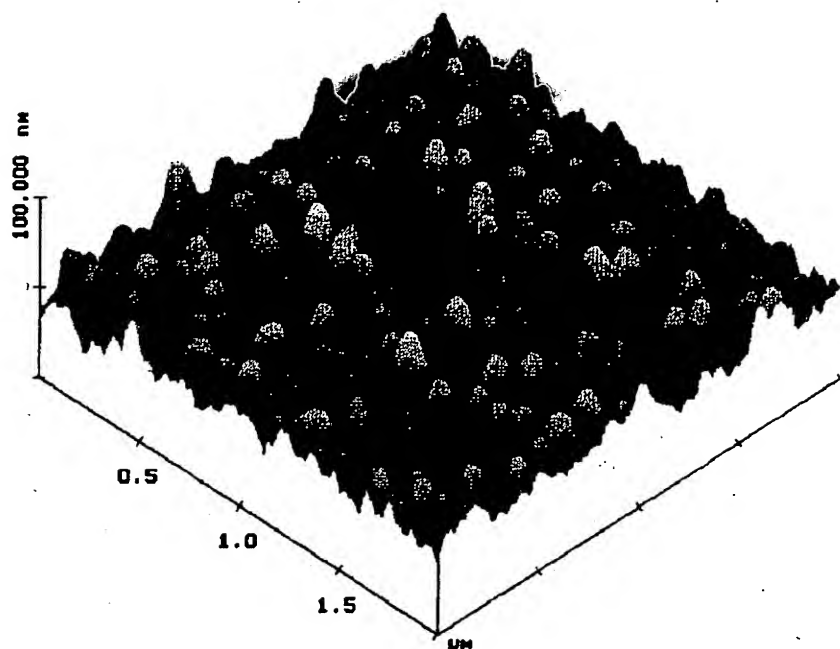


Fig. 20

【書類名】 外国語要約書

1. Abstract

The present invention concern a process for depositing yttrium oxide and lanthanum oxide thin films by an ALE process, according to which invention the source chemicals of the metals are cyclopentadienyl compounds of yttrium and lanthanum. Suitable deposition temperatures for yttrium oxide are between 200 and 400 °C a when the deposition pressure is between 1 and 2 mbar. Suitable deposition temperature for lanthanum oxide is between 160 and 165 °C when the deposition temperature is between 1 and 2 mbar.

2. Representative Drawing

Fig.1

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2001-236874 |
| 受付番号 | 50101150187 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 東海 明美 7069 |
| 作成日 | 平成13年10月10日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-----------|--|
| 【提出日】 | 平成13年 8月 3日 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 500480089 |
| 【住所又は居所】 | フィンランド国. エフアイエヌー02630 エ スポー, クトヤンティエ 2 ビー |
| 【氏名又は名称】 | エイエスエム マイクロケミストリ オーワイ |
| 【代理人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 100064447 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル60 2号室 |
| 【氏名又は名称】 | 岡部 正夫 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100085176 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル60 2号室岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 加藤 伸晃 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100106703 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル60 2号室 岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 産形 和央 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100094112 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル60 2号室岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 岡部 譲 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100096943 |

次頁有

認定・付加情報（続き）

| | |
|-----------|--|
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内 3 - 2 - 3 富士ビルディング 6 0 2 号室 岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 臼井 伸一 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100091889 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内 3 - 2 - 3 富士ビル 6 0 2 号室 岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 藤野 育男 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100101498 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内 3 - 2 - 3 富士ビル 6 0 2 号室 岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 越智 隆夫 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100096688 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内 3 - 2 - 3 富士ビル 6 0 2 号室 岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 本宮 照久 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100102808 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内 3 - 2 - 3 富士ビル 6 0 2 号室 岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 高梨 憲通 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100104352 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内 3 - 2 - 3 富士ビル 6 0 2 号室 岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 朝日 伸光 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100107401 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内 3 - 2 - 3 富士ビル 6 0 2 号室 岡部国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 高橋 誠一郎 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100106183 |

次頁有

認定・付加情報（続き）

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内三の二の三 富士ビルディング602号室 岡部国際特許事務所
【氏名又は名称】 吉澤 弘司

【書類名】 翻訳文提出書

【整理番号】 XF3971X0

【あて先】 特許庁長官 殿

【出願の表示】

【出願番号】 特願2001-236874

【特許出願人】

【識別番号】 500480089

【氏名又は名称】 エイエスエム マイクロケミストリ オーワイ

【代理人】

【識別番号】 100064447

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡部 正夫

【確認事項】 本書に添付した翻訳文は、外国語書面出願の願書に添付して提出した外国語明細書、外国語図面及び外国語要約書に記載した事項を過不足なく適正な日本語に翻訳したものである。

【提出物件の目録】

【物件名】 外国語明細書の翻訳文 1

【物件名】 外国語図面の翻訳文 1

【物件名】 外国語要約書の翻訳文 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イットリウム酸化物およびランタン酸化物薄膜を堆積する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ALEタイプのプロセスによって酸化イットリウム (Y_2O_3) 薄膜または酸化ランタン (La_2O_3) 薄膜を製造する方法において、

不活性キャリア・ガスの助けを借りて、金属供給源化学物質の気相パルスを用いたALE反応器の反応スペースに送り込み、

不活性ガスで前記反応スペースのパージを行い、

不活性キャリア・ガスの助けを借りて、酸素供給源化学物質の気相パルスを用いた前記反応スペースに送り込み、かつ

不活性ガスで前記反応スペースのパージを行う方法であって、

前記金属供給源化学物質が、トリス(シクロペンタジエニル)イットリウム (Cp_3Y)、トリス(メチルシクロペンタジエニル)イットリウム ($CpMe_3Y$)、またはトリス(メチルシクロメンタジエニル)ランタン ($CpMe_3La$) であり、前記酸素供給源化学物質が、水、または酸素とオゾンの混合物であることを特徴とする方法。

【請求項2】 $CpMe_3Y$ から Y_2O_3 を堆積させるとき、堆積温度が175～450℃であり、好ましくは200～400℃であり、堆積圧力が1ミリバールから2ミリバールの間であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 Cp_3Y から Y_2O_3 を堆積させるとき、堆積温度が175～400℃であり、好ましくは250～300℃であり、堆積圧力が1ミリバールから2ミリバールの間であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 $CpMe_3La$ から La_2O_3 を堆積させるとき、堆積温度が160～165℃であり、堆積圧力が1ミリバールから2ミリバールの間であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 基板がシリコン・ウェーハまたはソーダ石灰ガラスであることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ランタニド酸化物薄膜を堆積させる方法に関する。詳細には本発明は、酸化イットリウム薄膜および酸化ランタン薄膜を、原子層エピタキシ（以下、ALEと呼ぶ）によって成長させる方法に関する。

【従来の技術】

【0002】

酸化イットリウムおよび酸化ランタンは、特に半導体工業の観点から見た場合、興味ある薄膜材料である。 Y_2O_3 薄膜が数多くの種々のプロセスによって生成されてきたのに対し、 La_2O_3 に関する研究は著しく少ない。種々の方法による Y_2O_3 薄膜および La_2O_3 薄膜の生成とその用途については文献中に概説されている。これらの薄膜の生成方法は、物理的プロセスと、もう一方の化学的プロセスとに大きく分けられるが、これは気相方法と液相方法の両方を含むものである。

【0003】

Y_2O_3 は、 $2330^{\circ}C$ まで結晶安定性があり、機械的強度が大きく、誘電率および屈折率が高いといった物理的性質を有することから、 Y_2O_3 薄膜には多くの種々の適用目的がある (Gabordiaud, R.J. et al., Appl. Phys. A 71(2000)675-680)。エレクトロニクスの適用例から見た特に興味深い特徴とは、 Y_2O_3 の格子定数が、シリコンに対してかなり良好に適合するということである、すなわち $a(Y_2O_3) = 10.60 \text{ \AA}$ および $a(Si) = 10.86 \text{ \AA}$ (Cho M.H. et al., J. Appl. Phys. 85(1999)2909-291)。

【0004】

Y_2O_3 薄膜の最も重要な適用例とは、おそらくはその薄膜を、高誘電率を有する代替の格子酸化物材料としてトランジスタに使用することと考えられる。代替の格子酸化物材料の重要性および使用については後により詳細に記述する。この誘電体薄膜の、シリコン技術における別の適用例とは、DRAMメモリ（ダイナミックランダムアクセスメモリ）である (Kington et al., Nature 406(2000)1032-1038)。

【0005】

Y_2O_3 薄膜は、例えば強誘電体や新しい高温超伝導体のバッファ層として使用されてきた。 Y_2O_3 は、光学的な適用例においても重要な材料である。例えば、 Y_2O_3 薄膜はEL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイの誘電体層として使用され、また Y_2O_3 母材をユーロピウムで活性化することによって赤色発光を生成するが、これは例えば蛍光灯に利用される。 Y_2O_3 は、保護被覆として有用であることが示されている。

【0006】

La_2O_3 を利用するという観点から見ると、興味深い特徴があるにもかかわらず、 La_2O_3 薄膜についての可能性ある適用例についてはこれまで少し研究されてきただけである。 La_2O_3 薄膜は、光学用および保護用の被覆として使用されてきた。 La_2O_3 被覆は、ガス・センサや触媒の適用例にも使用されてきた。しかし、 La_2O_3 は、誘電率が高くシリコンとの適合性があるので、将来は、可能性のある格子酸化物材料である。格子酸化物として SiO_2 を La_2O_3 に置き換えることにより、期待の持てる結果が最近報告されている。

【0007】

電子部品のサイズが縮小化し続けていることにより、 SiO_2 格子酸化物の性能に厳しい制限が課されるようになった。格子酸化物の厚さは、 SiO_2 の量子トンネル接合である10 Åに近付いている。代替の解決策とは、誘電率 κ が SiO_2 の場合の3.9よりも本質的に高い、新しい誘電体材料を見出すことである。この代替の別の誘電体材料はシリコンに接触するので、1000 Kを超える温度でも熱に安定でなければならない。 SiO_2 の等価厚さ t_{eq} は15 Å以下でなければならない。 SiO_2 の等価厚さは下記の式で定義され、

【数1】

$$t_{eq} = t_{ox} \left(\frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{\kappa_{ox}} \right), \quad (1)$$

上式で、 t_{ox} は代替の誘電体材料の実際の厚さであり、 κ_{SiO_2} は SiO_2 の誘電率3.9であり、 κ_{ox} は代替の誘電体材料の誘電率である。

【 0 0 0 8 】

Y_2O_3 および La_2O_3 は、高い誘電率や熱安定性など、多くの興味深い物理的性質を有している。その結果、これらは格子材料に適すると考えられる。

【 0 0 0 9 】

原子層エピタキシ (ALE) の原理および適用例について、以下に広範囲にわたって記述する。ほとんどの薄膜堆積方法では、堆積温度がかなり高いので、ALE によって、低い堆積温度を使用するという新たな可能性が開ける。文献ではこれまでのところ、ALE 供給源材料として $Y(thd)_3$ またはその誘導体のみを使用して、 Y_2O_3 薄膜を堆積させてきた。

【 0 0 1 0 】

原子層エピタキシ (ALE) は、原子層堆積 (ALD) または原子層化学気相成長法 (ALCVD) の名称でも知られている。ALE に使用されるその他の名称は、デジタル・エピタキシ、すなわちレイヤーバイレイヤー (層ごと) の堆積と、パルス CVD である。しかし、この研究では、この方法のものの名称である原子層エピタキシを使用する。

【 0 0 1 1 】

原子層エピタキシ法では、その原理は、供給源材料を交互にパルス放出させることによって反応器スペース内に送り込むことである。各供給源材料のパルス中、その供給源材料は、反応スペース内に気相として過剰に存在する。物理収着されまたは気相状態のこの過剰な供給源材料は、パルスの合間に不活性ガス流によって一掃される。理想的な場合、ただ 1 つの原子層またはその特定の部分のみが、基板表面に化学収着される。パルス放出される別の供給源材料は、その後この化学収着された層と反応する。被膜の成長は表面反応によって制御され、したがって供給源材料のパルスの長さは、他の CVD 法の場合のように精密に制御する必要がない。

【 0 0 1 2 】

理想的な場合、供給源材料の 1 回のパルス中に単一の原子層が成長するが、実際には、その成長速度は依然として低い。これは、供給源材料のサイズが原因となって、最も一般的な立体障害が生じるからである。

【0013】

ALEタイプのプロセスは、表面反応によって制御される。これらは、温度および流動速度によってしばしば制御することができる。ALE成長は、供給源材料およびパージング・パルスの持続時間に無関係である。適切な温度範囲はALEウィンドウと呼ばれる。ALEウィンドウ外のALE成長を制限するパラメータを、図1に示す(Niinisto et al., Proc.Int.Semicond.Conf. (2000)33-42)。

【0014】

モールザ (M o l s a) ら (Adv.Mater.Opt.Electron. 4(1994)389-400) は、供給源材料としてY (t h d) ₃ および酸素またはオゾンを使用することによって、流動型ALE反応器内でY₂O₃ 薄膜を成長させた。この研究の目的は、高温超伝導体被膜用のY₂O₃ バッファ層を生成することであった。また、基板材料、圧力、およびパルス放出時間の影響についても試験されている。基板の温度範囲は425～600℃になるように選択された。成長速度は約0.8 Å/サイクルになるように決定されたが、この成長速度は温度が高くなるにつれて速くなることが観察された。このことは、プトコネン (P u t k o n e n) ら (Chem.Vap.Deposition 7(2001)44-50) の別の研究に対する基本的な出発点になった、いわゆるALEウィンドウが欠如していることを示している。

【0015】

P u t k o n e n らは、出発材料としてY (t h d) ₃ -、Y (t h d) ₃ (ビピリジニル)-、またはY (t h d) ₃ (1, 10-フェナントロリン)化合物を使用し、酸素供給源としてオゾンを使用することにより、200～425℃の温度範囲でY₂O₃ 薄膜をALE堆積させることについて研究した。全ての供給源材料に関し、250～350℃の温度範囲で0.22～0.23 Å/サイクルという一定の成長速度が観察された。観察された制御下の成長を表すALEウィンドウを、図25に示す。この温度範囲は、Y₂O₃ 薄膜のCVD堆積で以前使用された温度よりもかなり低い、しかしながら成長速度は、依然として実用的ではない低さのままであった。また、水素および炭素の不純物レベルもかなり高かった。図2に、炭素および水素の含有量を、堆積温度の関数として示す。

【0016】

被膜の結晶化度および配向は、堆積温度によって異なっていた。結晶化度は、堆積温度が375℃よりも高くなるにつれて大幅に増大した。堆積温度350℃でSi(100)基板上およびソーダ・ガラス基板上に成長させた被膜は多結晶質であり、(400)および(440)での反射が著しく目立つものであった(図3)。

【0017】

La_2O_3 を適用することができるにもかかわらず、 La_2O_3 薄膜の堆積に関する論文はごくわずかしか文献中に公表されていない。物理的方法としては、電子スプレイ蒸着、示差熱蒸発プロセス、脈動レーザ堆積、および原子スプレイ堆積が使用されてきた。化学的堆積方法の中では、熱分解、CVD、およびALE(Seim H. 他、Appl. Surf. Sci. 112(1997)243~250、Seim H. 他、J. Mater. Chem. 7(1997)449~454、およびNieminen M. 他、Appl. Surf. Sci.、印刷中)が数回利用されてきただけである。

【0018】

Nieminen他は、ランタン供給源として $\text{La}(\text{thd})_3$ を使用する、 La_2O_3 のALE堆積について研究した。この研究は、 La_2O_3 の好ましい成長条件、言い換えればすなわちALEウィンドウを見出すためのものであった。温度範囲は180~425℃が選択された。基板としては、Si(100)およびソーダ・ガラスを使用した。図26に、この被膜の成長速度を温度の関数として示す。 $\text{La}(\text{thd})_3$ のパルス放出時間は0.8秒であり、オゾンのパルス放出時間は2秒であった。225~275℃の温度範囲では、0.36Å/サイクルという一定の成長速度が検出された。したがって、ALEに典型的な自己制御堆積プロセスがこの温度範囲で観察された。被膜のX線回折測定値は、Seim他により提示されたデータと同等であることが示された。この被膜の化学量論および炭素含有量は、TOF-ERDAおよびRBS(ラザフォード後方散乱法)によって決定した。炭素含有量は堆積温度に依存した(図4)。しかし、自己制御成長の範囲では、元素の含有量は $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ の場合と同等であり、得られる被膜の品質が非常に劣ることを示している。350℃を超える温度で成

長させた被膜の I R（赤外線）測定では、水酸基による曲げ振動が観察された。

【 0 0 1 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術の問題を解消し、A L E タイプのプロセスによってランタニド酸化物薄膜を堆積させる新規な方法を提供することである。より詳細には、本発明の目的は、酸化イットリウム薄膜および酸化ランタン薄膜を堆積させるための新しいプロセスを提供することである。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ランタニド酸化物を堆積させるとき、ランタニドの有機金属シクロペンタジエニル化合物が、水と共に A L E 供給源材料として首尾よく使用されるという驚くべき発見に基づいている。本発明によれば、イットリウムまたはランタンの気体状シクロペンタジエニル化合物と、水蒸気または酸素およびオゾンの混合物との反応によって、高品質の酸化イットリウム薄膜または酸化ランタン薄膜が制御された状態で成長する。

【 0 0 2 1 】

本発明の好ましい実施形態によれば、L a または Y の気化したシクロペンタジエニル化合物と、水蒸気および／または酸素とオゾンの混合物とを使用する A L E タイプのプロセスによって、酸化イットリウム薄膜または酸化ランタン薄膜を成長させる。

より詳細には、本発明の方法は、請求項 1 の特徴部分に述べられている内容を特徴とする。

【 0 0 2 2 】

本発明を用いて、いくつかの重要な利点の実現される。したがって、酸化イットリウム薄膜および酸化ランタン薄膜のかなり速い成長速度が比較的低い堆積温度で実現される。非常に安く安全な酸素供給源、すなわち水を利用することができる。本発明のイットリウムおよびランタン供給源化学物質により、従来使用されてきた t h d 化合物に比べて 5 倍も速い成長速度が得られる。さらに、本発明により堆積させた被膜の化学量論、形態、および結晶化度は、t h d 化合物から

成長させた被膜に比べてより良好である。一般に、新しい供給源材料を用いて成長させた Y_2O_3 薄膜の平滑度は、 $Y(thd)_3$ を用いて成長させた被膜の平滑度に十分匹敵するといえることができる。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

本発明を用いることにより、供給源材料として $CpMe_3Y$ および水を使用し、かつ堆積温度が $200 \sim 400^\circ C$ の範囲であるときに (ALE ウィンドウ)、シリコン基板上の Y_2O_3 薄膜に関して $1.25 \sim 1.35 \text{ \AA} / \text{サイクル}$ という成長速度が実現される。成長させた被膜の厚さは、堆積サイクルの回数に直線的に依存する。低い堆積温度 ($200 \sim 300^\circ C$) を使用する場合、被膜は多結晶質で、(400) での反射が著しく目立つものであり、一方より高い堆積温度を使用する場合、(222) 反射が著しく目立つ。表面の粗さは堆積温度に依存する。形態が最も滑らかな被膜は、 $250^\circ C$ よりも低い温度で成長する。化学量論的な Y_2O_3 薄膜は、 $200^\circ C$ 程度に低い温度ですでに調製することができる。薄膜中の、分析された不純物の含有量は少ない。

【 0 0 2 4 】

Cp_3Y 供給源材料を使用することにより得られたシリコン基板上の Y_2O_3 薄膜の成長速度は、 $250 \sim 400^\circ C$ の堆積温度範囲で $1.65 \sim 1.85 \text{ \AA} / \text{サイクル}$ である。被膜は多結晶質であり、(222) 反射が著しく目立つものである。形態が最も均一な被膜は、 $250^\circ C$ よりも低い温度で成長する。

【 0 0 2 5 】

新しい Cp タイプの ALE 供給源材料を使用する本発明では、供給源材料として $Y(thd)_3$ およびオゾンを使用するプロセスに比べて 5 倍以上速い Y_2O_3 膜の成長速度が実現される。さらに、本発明により成長させた Y_2O_3 薄膜は、 $Y(thd)_3$ を用いて成長させた被膜に一致するかまたはさらに良好な、化学量論や形態、結晶化度などの多くの性質を有する。

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、酸化ランタン膜は、 $165 \sim 175^\circ C$ という堆積温度でなおすでに $CpMe_3La$ から調製することができる。堆積速度は $1.8 \sim 1.97$

Aノサイクルである。成長させた酸化ランタン膜は多結晶質であり、湿気と反応する。それにもかかわらず、この被膜は形態が滑らかであることが観察された。

Cp_3La は、その蒸発温度に非常に近い温度で分解し、したがって、本発明による Cp_3La からの酸化ランタン膜の堆積は不可能である。

【0027】

定義

一般に「薄膜」は、基板上に薄膜を生成する方法によって調製された、厚さが $1\mu m$ 以下の薄い被覆または表面材を指す。薄膜は、数多くの種々の適用例に関する技術分野で使用される。一般的な用途の範囲は、特に、マイクロエレクトロニクス用の部品、防食用被覆、オプトエレクトロニクスの適用例、種々のセンサ、および磁気を利用した適用例である。

【0028】

本発明では、「ALEタイプのプロセス」とは、揮発した材料の基板上への堆積が逐次自己飽和表面反応に基づいているプロセスを指す。ALEプロセスの原理は、例えばUS4058430に開示されている。

【0029】

1回の堆積サイクルは、好ましくは本質的に、

不活性キャリア・ガスの助けを借りて、金属供給源化学物質の気相パルスを反応スペースに送り込むこと、

不活性ガスで反応スペースのバージを行うこと、

不活性キャリア・ガスの助けを借りて、酸素供給源化学物質の気相パルスを反応スペースに送り込むこと、および

不活性ガスで反応スペースのバージを行うことからなる「サイクル」とも呼ぶ。

【0030】

イットリウムおよびランタンの供給源材料

イットリウム供給源材料として、トリス（シクロペンタジエニル）イットリウム (Cp_3Y) およびトリス（メチルシクロペンタジエニル）イットリウム ($CpMe_3Y$) を使用した。ランタン供給源材料として、トリス（シクロペンタジ

エニル)ランタン (Cp_3La) およびトリス (メチルシクロペンタジエニル)ランタン ($CpMe_3La$) を使用した。 Cp_3La 以外の使用されるシクロペンタジエニル供給源材料は、Nizhny Novgorod のロシア科学アカデミー (the Russian Science Academy)、Institute of Organometallic Chemistry で調製した。 Cp_3La 供給源材料の製造元は、Strem Chemical, Inc. (Newburyport, MA, USA、製品 no. 57-3000、99.9% La) であった。さらに、比較を行うため、 $Y(thd)_3$ および $La(thd)_3$ も供給源材料として使用した。これらの供給源材料は、Eisentraut および Sievers [111] の合成手順に従って合成し、昇華によって精製した。

【0031】

ALE 堆積で Y_2O_3 膜を堆積する際に使用される $CpMe_3Y$ および Cp_3Y は酸素および湿気と反応し、したがってこの $CpMe_3Y$ と Cp_3Y の取扱いは不活性な状態でなされなければならない。図5に、供給源材料の構造を示す。 $CpMe_3Y$ の色は黄色であり、 Cp_3Y は薄い灰色である。 Cp_3Y の融点は $295^{\circ}C$ であるが、 $CpMe_3Y$ に関するデータは文献に見られない。

【0032】

$CpMe_3La$ および Cp_3La の構造は、対応するイットリウム化合物と同様であるが、中心の原子はランタンである。これらの化合物も、空気および湿度の影響を受け易い。 $CpMe_3La$ の融点は $155^{\circ}C$ であり、 Cp_3La の融点は $395^{\circ}C$ である。

【0033】

基板

$5 \times 5 \text{ cm}^2$ サイズの小片に切断した $Si(100)$ およびソーダ・ガラスを基板として使用した。超音波洗浄機を用い、ソーダ・ガラスおよびシリコンの小片を、イオン交換水で10分間、エタノールで10分間洗浄した (Etax A、Primalco)。

【0034】

堆積させた Y_2O_3 薄膜および La_2O_3 薄膜の厚さ測定

薄膜の成長速度を決定するにはその被膜の厚さを知らなければならない。被膜の異なる点における厚さが目に見えるほど大きく変化していることが、容易に推定される。そのような場合、薄膜の厚さ勾配が問題であるが、これは、例えば供給源材料の供給が不十分であったり、反応器の漏れや、供給源材料が部分的に分解することによって引き起こされる可能性があるものである。この実験操作では、被膜の厚さを分光光度計、反射率計によって測定し、いくつかの被膜に関しては T O F - E R D A (飛行時間弾性反応検出分析) を用いた。可能な適用例について考えると、シリコン基板上に成長させた被膜が最も重要であるので、それらの被膜についてのみ分析することに焦点を絞った。

【 0 0 3 5 】

堆積させた Y_2O_3 薄膜および La_2O_3 薄膜の結晶化度の決定

薄膜の結晶化度は、P h i l i p s P W 1 8 0 0 X線回折装置を使用する X線回折によって評価した。測定では、N i でフィルタリングした C u K α 線 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) を使用した。

【 0 0 3 6 】

Y_2O_3 薄膜および La_2O_3 薄膜の表面形態

シリコン基板上に成長させた被膜の一部に関し、原子間力顕微鏡を用いて形態に関する研究を行った。ヘルシンキ工科大学物理学研究室の N a n o s c o p e I I I M u l t i m o d e S P M (Digital instruments Ltd, Santa Barbara, Ca, USA) 原子間力顕微鏡を使用した。全ての測定は、オシレーション・ファンクション・モード、すなわちタッピング・ファンクション・モードで行った。原子間力顕微鏡の原理については第 7. 5. 3. 1 章で述べる。流動方向の前方の S i (1 0 0) 基板上に成長させた被膜から、面積約 1 cm^2 のサンプルを測定する被膜から切り取った。初めに、比較的広い走査フィールド ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) を有するサンプルから表面形態を測定し、その後、 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ の面積について測定した。走査周波数は $1 \sim 2 \text{ Hz}$ であった。データの妥当性は、プローブ・チップを変えることによって、また測定値のチェックを実行することによって、確認を試みた。プローブ・チップとして、長さ $125 \mu\text{m}$ 、共振周波数 $200 \sim 400 \text{ kHz}$ 、およびばね定数 $30 \sim 50 \text{ N/m}$ の一体型シリコン・イン

サート (integrated silicon insert) (N a n o s e n s o r s G m b H, B R D) を使用した。表面粗さの値として根二乗平均 (r m s) を一般に使用し、この r m s は式 (7) から計算した。

【数 2】

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_{ave})^2}{n}} \quad (7)$$

上式で、 $R_{rms} = rms$ 粗さ (nm)

Z_i = 単一の測定点での高さの値

Z_{ave} = 図に示される高さの値の平均値

n = 図の測定点の数

したがって、粗さに関する r m s 値は、表面の高さのばらつきの平均変動を示す。

【0037】

Y_2O_3 薄膜および La_2O_3 薄膜の化学量論および元素組成

ヘルシンキ大学物理学部の Accelerator Laboratory で、TOF-ERDA 法を用いて 4 つの Y_2O_3 薄膜について元素組成の測定を行った。

【0038】

実験 1

CpMe₃Y および水からの Y_2O_3 薄膜の堆積

エイエスエム マイクロケミストリ製の流動型 F-120 反応器内で、 Y_2O_3 薄膜の堆積を行った。使用した反応器の概略図を図 6 に示す。反応器には、8 個の異なる別個の加熱ブロックが設けられている。第 1 のブロックでは、供給源材料を蒸発温度で気化し、ブロックごとに温度を上げることによって、供給源材料の蒸気をキャリア・ガス (N_2) のパルスの助けを借りて基板スペース内に運んだ。この温度勾配により、供給源材料の蒸気はコンジットの壁面に凝縮することができない。供給源材料のパルスは、不活性なパージング・パルス (N_2) に

よって、互いに切り離されていた。窒素ガスは、窒素ガス発生器 (Nitrox UHPN 3000-1) から発生させた。窒素の純度のグレードは $>99.999\%$ であった。この堆積の一部で使した約 3.5% のオゾン-酸素混合物は、Fischer Model 502 オゾン発生器 (Fischer Labor-und Verfahrenstechnik GmbH, Meckenheim/Bonn, BRD) を用いて酸素 (AGA, 99.999%) から発生させた。堆積は、 $1\sim 2$ ミリバールの圧力で行った。パルスの数や長さ、加熱ブロックの温度などの堆積パラメータは、コンピュータにより制御した。

【0039】

Y_2O_3 に関する好ましい堆積条件を決定した。 $CpMe_3Y$ は空気および湿度に敏感であるので、供給源材料の分析は行わなかった。

$CpMe_3Y$ 供給源材料は、堆積に必要な量の供給源材料ごとに供給源材料用舟形容器が内部に装入されている Ar キャビン (米国カリフォルニア州 Hawthorne, Vacuum Atmospheres Company) に保管した。Ar ガスの純度は 99.999% であった (AGA)。 $CpMe_3Y$ が空気と反応すると、その表面は数分で暗色化する。酸素供給源としては水を使用した。

【0040】

滑らかな被膜を成長させるため、 $300^\circ C$ の堆積温度で適切な供給源材料およびパージング・パルスを決した。

ALE ウィンドウを画定するため、同じパルス放出時間を用いて成長実験の温度シリーズを実行した。この温度シリーズにおける温度範囲は $175\sim 450^\circ C$ であった。このとき堆積サイクルの回数は 1000 回であった。

成長速度の直線性を決定するため、成長サイクルの回数を 500 回から 4000 回に変更した。

【0041】

パルスの長さが平滑度に及ぼす影響について、 $250^\circ C$ の堆積温度で試験をした。 $CpMe_3Y$ パルスの長さを 0.7 秒から 1.5 秒の間で様々に変え、それに応じて水のパルスの長さを 0.7 秒から 2 秒の間で様々に変えた。

また、より長いパルスが $200\sim 300^\circ C$ の堆積温度に及ぼす影響についても

研究を行った。

【0042】

使用する反応器にもよるが、蒸発温度として110～135℃が適切であることが決定された。初めは、堆積温度として300℃を選択した。供給源材料および酸化体として使用する水の長さは0.7秒になるように選択し、供給源材料のパルス間のパージング・パルスは1秒および1.2秒になるように選択した。サイクルの回数は1000回であった。前方および後方の基板では均一な品質の青色膜が得られた。プロファイルは、前方基板の前縁部上のみに、約0.5cmの長さで存在した。これは、不十分なパージングが原因と考えられるが、プロファイルの勾配が小さいので、堆積パラメータは変わらなかった。供給源材料の消費量は約0.3mg/サイクルであった。被膜の厚さは分光光度計で測定され、各測定点で124～125nmであり、したがって成長速度は1.2Å/サイクルを超えたが、これは、供給源材料としてY(t.h.d)₃供給源を使用した場合に比べて約5倍速いものであった。

【0043】

同じパルス放出で、かつ175～450℃の堆積温度範囲で堆積を行ったときの、堆積温度に対する成長速度を図7に示す。

図35から、ALEウィンドウによる堆積範囲は200℃から400℃の範囲であることがわかる。この範囲内で、成長速度は1.2Å/サイクルから1.35Å/サイクルの間で様々に変動する。この範囲内で、Y₂O₃薄膜のALE堆積は非常にうまく行われ、再現性を有することが明らかである。堆積温度が450℃であるとき、供給源材料は分解した。

【0044】

成長速度の直線性を明らかにするために、堆積サイクルの回数を500回から2000回に変更し、堆積温度を300℃にした(図8)。さらにパルス放出時間は一定に保った。

この被膜の厚さは、堆積サイクルの回数が増加するにつれて直線的に成長することがわかった。これは、ALEタイプの堆積プロセスの存在を若干確実にする。

【 0 0 4 5 】

供給源材料の長さが成長速度に及ぼす影響

CpMe_3Y 供給源材料のパルスを増倍にする影響について、 200°C 、 250°C 、および 300°C の堆積温度で研究した。また、供給源材料のパルスの後に続くパージング・パルスも2倍にした。酸化体のパルス放出時間は変えなかった。 250°C と 300°C の堆積温度では、供給源材料の消費量が2倍であり成長速度は最大20%増大したが、堆積温度が 200°C であるときはわずかに約10%増大しただけであった。成長速度が増大した理由として考えられることは、より高い温度で供給源材料が部分的に分解した可能性があること、または供給源材料が表面を飽和させるのに不十分であった可能性があることである。

【 0 0 4 6 】

酸化体が成長速度に及ぼす影響

酸化体として使用した水のパルス放出時間を0.7秒から1.5秒に延長しても、成長速度に影響はなかった。

【 0 0 4 7 】

実験2

CpMe_3Y およびオゾンからの Y_2O_3 薄膜の堆積

実験1に従って Y_2O_3 膜を成長させたが、酸素供給源材料として単なる水を使用する代わりに、オゾンと、オゾンおよび水の組合せを使用した。

堆積の一部で使用した約3.5%のオゾン-酸素混合物は、Fischer Model 502 オゾン発生器(Fischer Labor- und Verfahrenstechnik GmbH, Meckenheim/Bonn, BRD)により酸素(AGA, 99.999%)から発生させた。

【 0 0 4 8 】

これは、成長させる被膜の結晶化度に特に影響を及ぼすと考えられた。供給源材料の消費は、堆積の前後で供給源材料を計量することにより追跡した。

【 0 0 4 9 】

基板としては、 $\text{Si}(100)$ およびソーダ・ガラスを使用した。 $\text{Si}(100)$ 基板の表面からは自然酸化物層を除去しなかった。基板を反応スペース内に

順次配置した（図30、59頁）。ソーダ・ガラス基板は、Si(100)基板に対して反対側に配置した。

【0050】

酸化体を水から酸素とオゾンの混合物に変えても（パルス放出時間は2秒）、成長速度に影響を及ぼすような変化は生じなかった。しかし、水とオゾンを組み合わせたパルス放出を使用した場合は前方の基板の成長速度が $1.65 \text{ \AA}/\text{サイクル}$ であり、酸化体として単なる水を使用することにより同じ堆積温度（ 300°C ）で得られた値よりも約30%速いものであることが観察された。水蒸気、酸素、およびオゾンの混合物も使用できることに留意しなければならない。

【0051】

比較実験

イットリウム供給源材料として $\text{Y}(\text{thd})_3$ を使用し、酸素供給源としてオゾンを使用するALE堆積

Y_2O_3 薄膜を成長させるため、供給源材料として $\text{Y}(\text{thd})_3$ を使用し、酸化体としてオゾンを使用することによって、堆積を行った。堆積パラメータとして、Putkonenらの研究による堆積パラメータを使用した。Putkonenらは、 $\text{Y}(\text{thd})_3$ 供給源材料を用いた Y_2O_3 膜の堆積に関する広範な研究をごく最近行っているため、この研究を続ける必要はないと考えられた。

【0052】

$\text{Y}(\text{thd})_3$ に関する適切な蒸発温度は $135\sim 145^\circ\text{C}$ であることが決定された。 $\text{Y}(\text{thd})_3$ 供給源材料のパルスの長さは0.7秒であり、それに続くパージング・パルスの長さは1秒であった。酸化体として使用されるオゾンのパルスの長さは2秒であり、パージング・パルスの長さは2秒であった。すべての堆積は、 350°C の温度で、Putkonen他によって決定されたALEウインドウ内で行った。被膜の成長速度は $0.23\sim 0.25 \text{ \AA}/\text{サイクル}$ であり、この値はPutkonen他の研究に十分一致するものであった。この実験の結果を後で示し、実験1および3の結果と比較する。

【0053】

実験3

イットリウム供給源材料としての Cp_3Y と酸素供給源としての水

Cp_3Y 供給源材料は、 CpMe_3Y と同様に空気の影響を受け易く、したがって供給源材料の取扱い、供給源材料用舟形容器の装入、反応器への輸送、および適切な蒸発温度の画定は、実験1で述べたものと同様の方法で行った。 Y_2O_3 薄膜の堆積の際、酸化体として水を使用した。

【0054】

ALEウィンドウを画定するために、 Y_2O_3 薄膜の堆積は $200\sim 400^\circ\text{C}$ で行った。成長速度の直線性を明らかにするために、堆積サイクルの回数を300回から4000回まで変化させ、堆積温度は 300°C を使用した。供給源材料のパルスの長さの影響について、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ の堆積温度で調査を行った。

【0055】

150°C から 155°C の間の温度は、 Cp_3Y の適切な蒸発温度であることが決定された。 Cp_3Y と水のパルスの長さは0.7秒であり、供給源材料のパルス間のパーキング・パルスは1秒と1.2秒であった。パルスの数は1000であり、堆積温度は 300°C であった。黄色の滑らかな薄膜が両方の $\text{Si}(100)$ 基板上に得られた。前方の基板の被膜の厚さは170nm、後方の基板の被膜の厚さは160nmで、 $\text{Si}(100)$ 基板上に成長させた被膜の厚さの均一性が優れていることを示している。この成長速度(1.7Å/サイクル)は、Y供給源として CpMe_3Y を使用した場合(1.25Å/サイクル)よりもかなり速いものであった。

【0056】

堆積温度が成長速度に及ぼす影響

堆積温度が成長速度に及ぼす影響について、 $175\sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲内で研究した(図9)。

成長速度は非常に速く、1.8Å/サイクルにもなったが、この値は CpMe_3Y を用いた場合に測定した値よりも約50%速い値である。

【0057】

成長速度の直線性を研究するため、 300°C の堆積温度を使用することによって、堆積サイクルの回数を300回から2000回に変更した(図10)。パル

ス放出時間は一定であった。その結果、ALEタイプの成長を示す CpMe_3Y 供給源材料の場合と同様であることが判明した。

【0058】

供給源材料の長さが成長速度に及ぼす影響

堆積温度が 250°C と 300°C のとき、 Cp_3Y 供給源材料のパルスの長さを0.7秒から1.5秒へと2倍にしても成長速度は増大しなかった。堆積温度が 200°C では、成長速度の増大は10%以下であった。初期パルス放出時間は、表面を飽和させるのに完全に十分であった。しかし実験1では、 CpMe_3Y を供給源材料として使用する場合、パルスを長くすると、成長速度に明らかな影響が出るということがわかった。そのような場合、供給源材料の部分的な分解が生じ、そのために成長速度が増大したと考えられる。

【0059】

図11に、 $\text{Y}(\text{thd})_3$ 、 CpMe_3Y 、および Cp_3Y の各供給源材料を使用することによる、堆積温度に対する Y_2O_3 薄膜の成長速度の概要を示す。 $\text{Y}(\text{thd})_3$ 供給源材料を用いて堆積させた被膜の成長速度は、Putkonenらの研究から得た。

【0060】

化学量論および元素組成

4種の Y_2O_3 薄膜に関してTOF-ERDA測定を行った。これらの被膜は、 CpMe_3Y 供給源材料を使用することにより 200°C 、 300°C 、および 400°C の堆積温度で作製したものと、 Cp_3Y 供給源材料を使用することにより 300°C の堆積温度で作製したものである。測定した被膜は数ヵ月前に作製し、それらをデシケータ内に保管した。データの概要を表1に示す。

【表 1】

表 1. TOF-ERDA測定データ。

| 供給源材料 | T _堆 [°C] | Y [原子%] | O [原子%] | Y/O の比率 | C [原子%] | H [原子%] | Cl [原子%] | 厚さ [nm] |
|---------------------|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| CpMe ₃ Y | 200 | 36.4 | 55.9 | 0.652 | 0.5 | 6.8 | 0.4 | 110 |
| CpMe ₃ Y | 300 | 37.4 | 55.7 | 0.671 | 0.2 | 3.5 | 3.1 | 110 |
| CpMe ₃ Y | 400 | 39.9 | 58.7 | 0.680 | 0.2 | 0.9 | 0.25 | 120 |
| Cp ₃ Y | 300 | 39.6 | 58.0 | 0.683 | 0.5 | 1.8 | 0 | 155 |

【0061】

Y₂O₃の理論上のY/O比率は0.667である。分析した被膜は、この理論上の比に実にうまく対応している。炭素含有量は、Y(thd)₃を用いて成長させたY₂O₃薄膜の炭素含有量に比べて非常に少なかった。Y(thd)₃供給源材料を使用する場合、堆積温度を上昇させることによって水素含有量も増加することが示された。Y(thd)₃を使用する場合、堆積温度を200℃から400℃に上昇させると、Y/Oの比率は0.39から0.62に増大した。CpMe₃Y供給源材料を使用することによって、ほぼ化学量論的なY₂O₃膜をすでに200℃で成長させることができた。Cp₃Y供給源材料を使用することにより、結果はCpMe₃Y供給源材料を使用する場合よりも非常に一致していた。被膜中の不純物として分析された塩素は、供給源材料の生成の際に使用されたYCl₃から生じたものである。

【0062】

組成分析のまとめとして、元素組成（化学量論、不純物）に関し、新しいCp供給源材料を用いて成長させたY₂O₃薄膜の質は、Y(thd)₃供給源材料を使用する場合よりも明らかに良好であると言える。

【0063】

Y₂O₃薄膜の形態

Y₂O₃薄膜の成長は、核生成によって開始する。堆積する間、堆積中心または核が成長して塊状になる。表面は、微視的な規模では依然として粗くなる。被膜の厚さが増すにつれ、表面の粗さも増す。微視的な規模で成長したY₂O₃薄

膜は、非常に滑らかである。AFMにより、表面の平滑度を研究するための良い機会が提供される。塵の粒子など、被膜表面上に存在する可能性のある不純物によって、何らかの問題が生じる可能性がある。

【0064】

堆積温度がrms粗さに及ぼす影響

異なる堆積温度で成長させた Y_2O_3 薄膜について研究すると、表面の形態は、堆積温度に非常に左右されることが観察された。200℃および300℃で成長させた Y_2O_3 薄膜の二次元AFM画像を図12に示す。供給源材料として $CpMe_3Y$ および水を使用した。堆積サイクルの回数は1000回であった。走査領域は $10\mu m \times 10\mu m$ であった。200℃の堆積温度では、いくつかの異なる点で測定した場合、生成された被膜は非常に滑らかであった。rms粗さの値は0.9nmであった。堆積温度が300℃であるとき、rms粗さは6.8nmであった。被膜はほとんど同じ厚さであった。rms粗さの増大は、結晶化度の増大または供給源材料の分解に起因すると考えられる。堆積温度が400℃であるとき、表面は非常に粗くなった(rms粗さ: 約25nm)。

【0065】

供給源材料として Cp_3Y を使用することによって成長させた Y_2O_3 薄膜の場合でも、堆積温度を上昇させると表面形態に同様の変化が観察された。200℃、225℃、250℃、275℃、350℃、および400℃の堆積温度で作製された Y_2O_3 薄膜の、走査領域が $2\mu m \times 2\mu m$ であるAFM画像を図41a~fに示す。堆積サイクルの回数は1000回であった。z軸のスケールは変化することに留意しなければならない。

【0066】

Putkonenらは、供給源材料として Cp_2Mg および水を使用することによって、 MgO 薄膜を生成した。この場合、被膜のrms粗さと堆積温度の間に同様の依存性が観察された。

【0067】

厚さの関数としての Y_2O_3 薄膜の粗さ

供給源材料として $CpMe_3Y$ および Cp_3Y を使用したときの、堆積サイク

ルの回数に対する Y_2O_3 薄膜の rms 粗さを図 1 3 に示す。堆積温度は $300^\circ C$ であった。 Cp_3Y を供給源材料として使用することにより成長速度が速くなるにつれて、その厚さも、供給源材料として $CpMe_3Y$ を使用する場合よりも厚くなる。異なる供給源材料を用いて成長させた被膜の rms 粗さの相違は、このように説明される。 rms 粗さの値は、通常、非常に粗い表面に実によく近似する。被膜にはいくつかのより高い頂部が存在するので、AFM 画像の rms 粗さは、異なる場所および異なる走査領域からの同じサンプルに伴って変化する。しかし、より薄い被膜の AFM 測定によれば、 rms 粗さに関して非常に再現性の高いデータが示された。堆積サイクルの回数が 500 回であるとき、 $CpMe_3Y$ を用いて成長させた被膜の rms 粗さは 1.2 nm であり（被膜の厚さ 65 nm ）、 Cp_3Y を用いて成長させた被膜では 2.2 nm であった（被膜の厚さ 85 nm ）。Putkonen らの研究 [97] では、 $Y(thd)_3$ を用いた場合と同じ温度で成長させた Y_2O_3 膜（厚さ 70 nm ）の rms 粗さは 1.8 nm であった。

【0068】

結晶化度

$350^\circ C$ で、3 種の異なる供給源材料を用いて成長させた Y_2O_3 薄膜の回折図を、図 1 4 に示す。測定した薄膜の厚さは、供給源材料に応じて $130\sim 177\text{ nm}$ であった。測定のデータおよびデータベースから見出されたデータと Y_2O_3 の種々の Miller 指数を比較することによって、種々の反射レベルを測定した。測定した Y_2O_3 薄膜は、全ての供給源材料で多結晶質であると結論付けられた。結晶構造は立方晶系であった。新しい Cp 化合物を用いて成長させた被膜は、 $Y(thd)_3$ を用いた場合よりも結晶性が大きいものであった。（222）反射が抜きんでていることが示されたのに対し、 $Y(thd)_3$ を用いて堆積させる場合は、（400）反射強度が最も強力であった。

【0069】

厚さの関数としての結晶化度

被膜の結晶化度は、厚さが増大する間、依然として一定である。この場合、回折ピークの全強度は、被膜の厚さの関数として直線的に増大する。厚さが 125

nm、260 nm、および590 nmの、 CpMe_3Y を用いて成長させた Y_2O_3 薄膜の回折パターンを図15に示す。堆積温度は300℃であった。その他の堆積パラメータは、堆積サイクルの回数のみ増加させ、その他は同じであった。

供給源材料として Cp_3Y を使用した場合、同様の依存性を観察することができた。

【0070】

温度の関数としての結晶化度

175～400℃の温度範囲で $\text{CpMe}_3\text{Y} : 11a$ を用いて成長させた Y_2O_3 薄膜に関する回折パターンを、図16に示す。堆積サイクルの回数は1000回であった。温度が異なると成長速度も異なることから、被膜の厚さもわずかに異なる。しかし、一定の成長速度で(200～400℃)結晶化度を比較することができる。200～300℃で成長させた被膜では、温度が上昇すると結晶化度も増大する。反射が著しく目立つのは(400)レベルに起因する場合であった。堆積温度が上昇すると、多結晶質膜の際立つ反射は(222)へと変化した。

【0071】

供給源材料として Cp_3Y を使用すると、175～400℃の温度範囲全体を通してひとときわ高い(222)配向が観察された(図17)。結晶化度は、堆積温度を上昇させることによって、予想通りに増大した。

【0072】

酸化体が結晶化度に及ぼす影響

2種の堆積では、供給源材料として CpMe_3Y を使用し、酸化体としてオゾンまたは水とオゾンの組合せを使用した。堆積サイクルの回数は1000回であり、堆積温度は300℃であった。酸化体として水の代わりにオゾンを使用すると、結晶化度は明らかに増大した。この場合、際立った反射が(400)から(222)に変化したことが著しい。しかし、この結果は別の堆積では確認されなかった。

【0073】

基板材料が結晶化度に及ぼす影響

Si (100) 基板およびソーダ・ガラス基板上の Y_2O_3 薄膜に関する回折図を図18に示す。供給源材料として Cp_3Y を使用し、堆積温度は $275^{\circ}C$ であった。基板上に成長させた両方の被膜について、同じ反射を観察することができた。ピーク強度は、シリコンに比べるとソーダ・ガラス基板 (100) 上のほうがさらにわずかに大きかったことに留意されたい。ガラス基板上に低温で成長させた被膜の構造は、非晶質であった。

【0074】

実験4

ランタン供給源材料として $CpMe_3La$ または Cp_3La を使用し、酸素供給源としてオゾンを使用する、 La_2O_3 薄膜の堆積

新しい供給源材料である、 $CpMe_3La$ および Cp_3La の取扱いおよび蒸発温度の画定は、実験1で述べたものと同様の方法で行った。蒸発温度の決定後、 La_2O_3 薄膜を堆積する際の適切な堆積条件を見出すよう試みた。

【0075】

Cp_3La を用いた酸化ランタン薄膜の堆積から得られた結果

適切な蒸発温度は $250 \sim 255^{\circ}C$ であると決定された。供給源材料のパルス放出時間は1秒であり、パージング・パルスの持続時間は1.2秒であった。堆積温度は $300^{\circ}C$ であった。この結果、強度のプロファイルを有する被膜が得られた。これは、当該堆積温度で供給原材料が分解したからである。堆積温度を $10^{\circ}C$ ずつ $260^{\circ}C$ まで下げるにより、 La_2O_3 薄膜を成長させることはできなかった。これは、蒸発温度に非常に近い場合であっても Cp_3La 供給源材料が分解することに起因すると言える。

【0076】

$CpMe_3La$ を用いた酸化ランタン薄膜の堆積から得られた結果

$CpMe_3La$ の蒸発温度は $155 \sim 160^{\circ}C$ であった。 Cp_3La に関する研究の場合と同じパルス放出時間および堆積温度を使用することによって、堆積の結果、強度のプロファイルを有するフィルムが得られた。堆積温度を下げることによって、供給源材料の分解が妨げられるようにした。 $160 \sim 165^{\circ}C$ の堆積温度では、サイクルの回数が1000回であるときに滑らかな被膜を成長させる

ことができた。しかし、前方と後方の基板で成長させた被膜は濃さが異なっていた。被膜は、実に素早く空気および湿気と反応することが観察されたが、そのために被膜の構造が変化する。Nieminenらは、その研究の中で、 $\text{La}(\text{thd})_3$ 供給源材料を用いて成長させた La_2O_3 膜は湿気と反応し易いものであると結論付けた。成長させた被膜の前方基板上での成長速度は $1.97 \text{ \AA}/\text{サイクル}$ であり、後方基板に関しては $1.7 \text{ \AA}/\text{サイクル}$ であった。したがって成長速度は、 $\text{La}(\text{thd})_3$ を供給源材料として使用した場合に比べて5倍速い。被膜と空気は反応するので、生成した酸化ランタン膜はArキャビンに保管した。

【0077】

比較実験

$\text{La}(\text{thd})_3$ を用いた酸化ランタン薄膜の堆積

適切な蒸発温度は 170°C であると決定された。 La_2O_3 薄膜の堆積は、 300°C の堆積温度でNieminenらの研究に従って行った。生成された被膜はNieminenらのデータに一致しており、したがって事実上新しい知識は何も得られなかったので、新たな有機金属La供給源材料を使用することに移行することを決定した。

【0078】

結晶化度

165°C で成長させた酸化ランタン薄膜（厚さ 200 nm ）の回折図を図19に示す。供給源材料は CpMe_3La および水であった。

被膜は多結晶質であり、際立つ反射は (222) である。混合型配向のその他のピークは、 (440) 、 (332) 、および (631) でのそれぞれの反射によるものであった。この被膜の結晶構造は立方晶系である。立方晶構造は、準安定であることが報告されている。これらのピークのいくつかを指し示すことはできなかった。 160°C 、 170°C 、および 175°C で成長させた被膜についても全く同様の回折図が得られた。しかし、Nieminenらの研究で見出された $\text{LaO}(\text{OH})$ に属する (002) 配向を観察することはできなかった。これまで述べた研究では、 La_2O_3 薄膜は (400) 配向であった。

【0079】

形態

酸化ランタン薄膜の表面の、典型的なAFM画像を図20に示す。堆積温度は165℃であり、この被膜の厚さは195nmであった。rms粗さの値は5.9nmであった。この表面は、サンプルの異なる点で非常に均質である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、ALEウインドウの概念を示す図である。

【図2】

図2は、種々のthdタイプの供給源材料に関する Y_2O_3 薄膜の成長速度を、堆積温度の関数として示した図である。図2は、さらに、炭素、水素、および CO_3 に関する種々の温度での不純物分析のデータ（Putkonen他）をも示す。

【図3】

図3は、厚さ280nmの、Si(100)基板およびソーダ・ガラス基板上の Y_2O_3 薄膜に関するX線回折パターンを示す図であり、堆積温度は350℃である（Putkonen他）。

【図4】

図4は、Nieminenら[108]による、 La_2O_3 薄膜の厚さおよび炭素含有量の、堆積温度に対する依存性を示す図である。

【図5】

図5は、 $CpMe_3Y$ （左）および Cp_3Y の構造を示す図である。

【図6】

図6は使用したALE反応器の概略図であり、ここで参照番号は次のものを意味する。すなわち、1. N_2 発生器、2. O_3 発生器または水蒸気の形成、3. パルス放出弁、4. 加熱ブロック、5. 供給源材料用舟形容器、6. パージング・パルスの供給、7. 基板スペース、8. ポンプ用アウトレット・コンジットである。

【図7】

図 7 は 1 7 5 ~ 4 5 0 ° C の堆積温度での Y_2O_3 薄膜の成長速度を示す図であり、供給源材料として $CpMe_3Y$ および水を使用したものである。

【図 8】

図 8 は、 $CpMe_3Y$ および水が供給源材料であるときの、堆積サイクルの回数に対する Y_2O_3 薄膜の依存性を示す図であり、堆積温度は 3 0 0 ° C である。

【図 9】

図 9 は 1 7 5 ~ 4 0 0 ° C の堆積温度での Y_2O_3 薄膜の成長速度を示す図であり、供給源材料として Cp_3Y および水を使用したものである。

【図 1 0】

図 1 0 は、 Cp_3Y および水が供給源材料であるときの、堆積サイクルの回数に対する Y_2O_3 薄膜の厚さの依存性を示す図であり、堆積温度は 3 0 0 ° C である。

【図 1 1】

図 1 1 は、異なる供給源材料 (Cp_3Y 、 $CpMe_3Y$ 、および $Y(thd)_3$) を用いて成長させた Y_2O_3 薄膜の、堆積温度に対する成長速度を示す図である。

【図 1 2】

図 1 2 は、 $CpMe_3Y$ 供給源材料を用いて成長させた Y_2O_3 薄膜の AFM 画像を示す図であり、走査フィールドは $10\mu m \times 10\mu m$ であり、a) は堆積温度 2 0 0 ° C、被膜の厚さ = 1 2 0 nm、rms 粗さ = 0. 9 nm、z 軸 = 2 0 nm の場合であり、b) は 3 0 0 ° C、1 2 5 nm、rms = 6. 8 nm、z = 5 0 nm の場合である。

【図 1 3】

図 1 3 は、 $CpMe_3Y$ および Cp_3Y 供給源材料による、堆積サイクルの回数に応じた Y_2O_3 薄膜の rms 粗さを示す図であり、堆積温度は 3 0 0 ° C である。

【図 1 4】

図 1 4 は、 $Y(thd)_3$ 、 $CpMe_3Y$ 、または Cp_3Y を供給源材料とし

て使用したときの、350℃で成長させた Y_2O_3 薄膜の回折図である。

【図15】

図15は、 $CpMe_3Y$ を用いて成長させた、厚さ125nm、260nm、および590nmの Y_2O_3 薄膜の回折パターンを示す図であり、堆積温度は300℃である。

【図16】

図16は、175～400℃で成長させた Y_2O_3 薄膜の回折パターンを示す図であり、供給源材料として $CpMe_3Y$ を使用したものである。

【図17】

図17は175～400℃で成長させた Y_2O_3 薄膜の回折パターンを示す図であり、供給源材料として Cp_3Y を使用したものである。

【図18】

図18は、a) $Si(100)$ 基板およびb) ソーダ・ガラス基板上に、供給源材料として Cp_3Y を使用して堆積させた、 Y_2O_3 薄膜の回折パターンを示す図であり、堆積温度は275℃であり、サイクルの回数は1000回であった。

【図19】

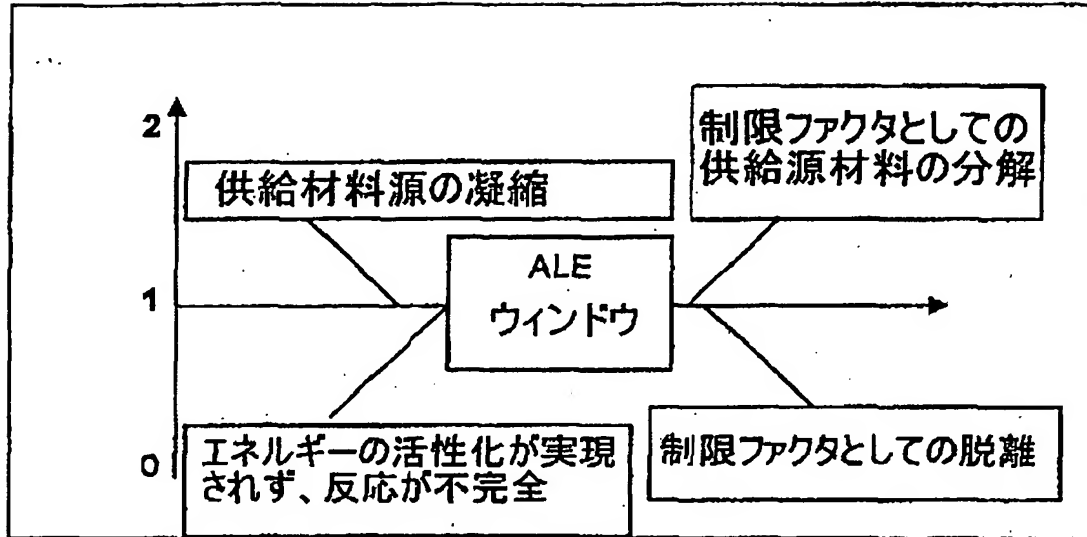
図19は165℃で成長させた酸化ランタン膜の回折図であり、堆積サイクルの回数は1000回で、厚さは200nmであった。供給源材料として $CpMe_3La$ を使用した。

【図20】

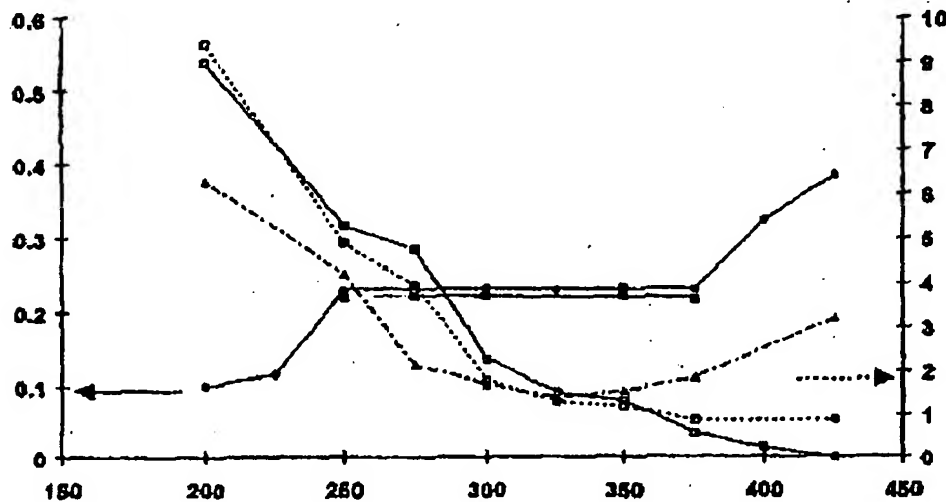
図20は165℃で成長させた $2\mu m \times 2\mu m$ の酸化ランタン膜のAFM画像を示す図であり、堆積サイクルの回数は1000回であり、被膜の厚さは200nmであった。 $CpMe_3La$ が供給源材料であった。rms粗さは5.9nmであった。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



(左側の縦軸: 成長速度/Å/サイクル
右側の縦軸: 不純物の含有量/原子%)

CO_2 IRピークの相対面積

横軸: 堆積温度/°C

グラフ全体:

● Y_2O_3 の成長速度; $Y(thd)_3(bipy)$ の $Y(thd)_3$

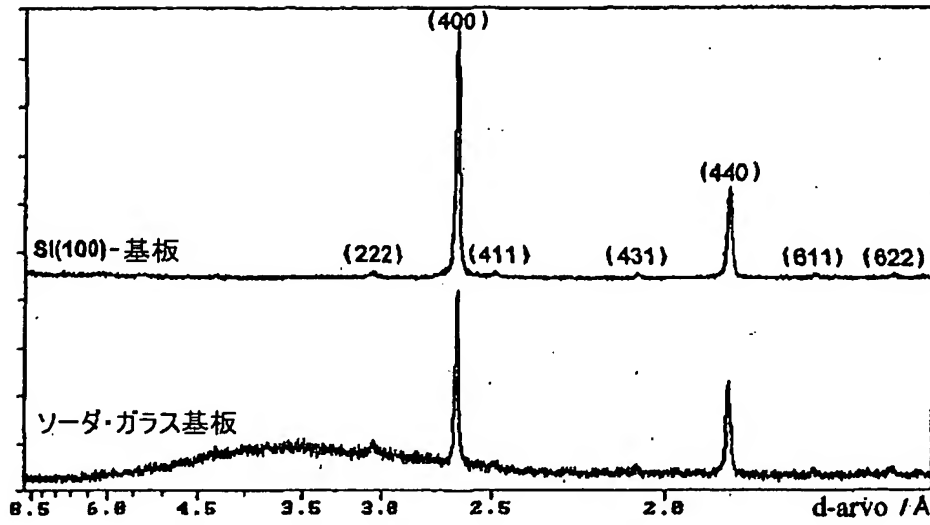
■ Y_2O_3 の成長速度; $Y(thd)_3(phen)$

□ 炭素含有量

△ 水素含有量

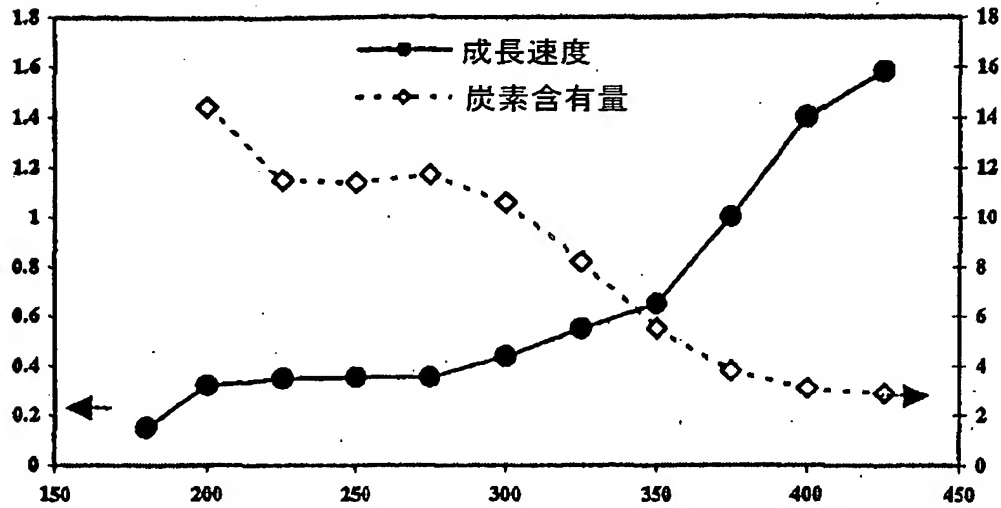
◇ CO_2 IRピークの面積

【図 3】



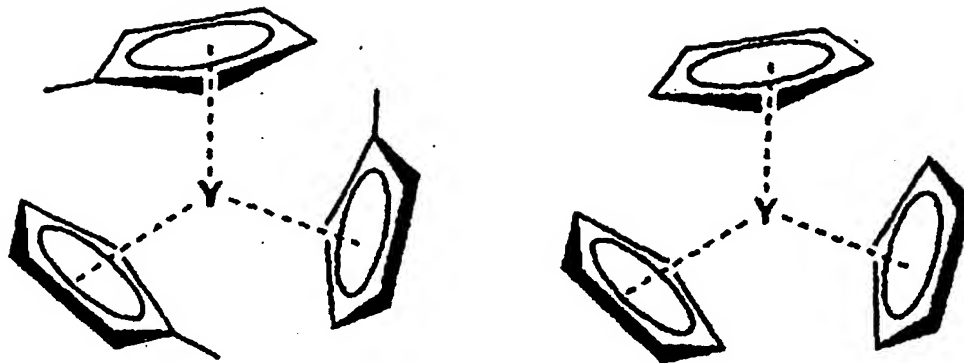
(縦軸：相対強度
横軸：d値/Å)

【図 4】

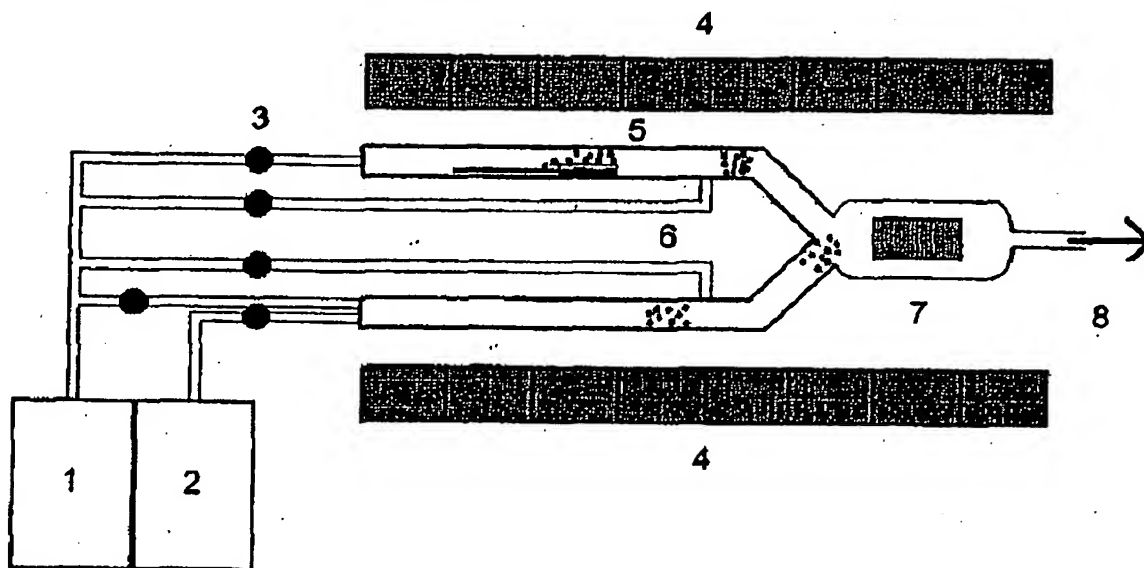


(左側の縦軸：成長速度/Å/サイクル
右側の縦軸：炭素含有量/原子%
横軸：堆積温度/℃)

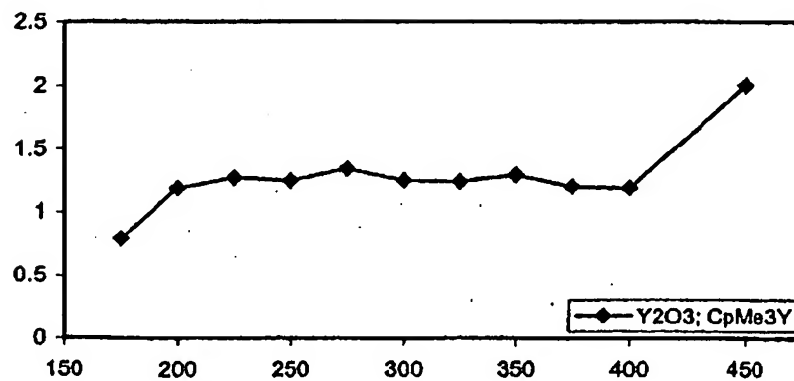
【図5】



【図6】

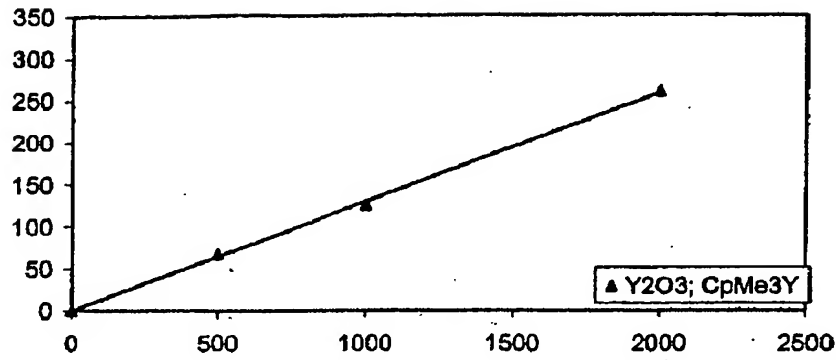


【図7】



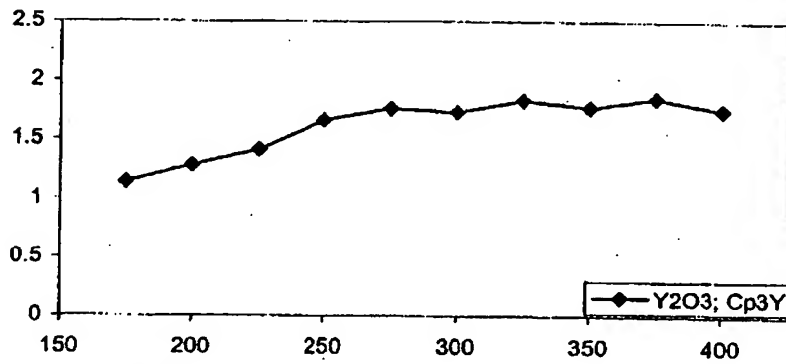
(左側の縦軸：成長速度/Å/サイクル
横軸：堆積温度/°C)

【図 8】



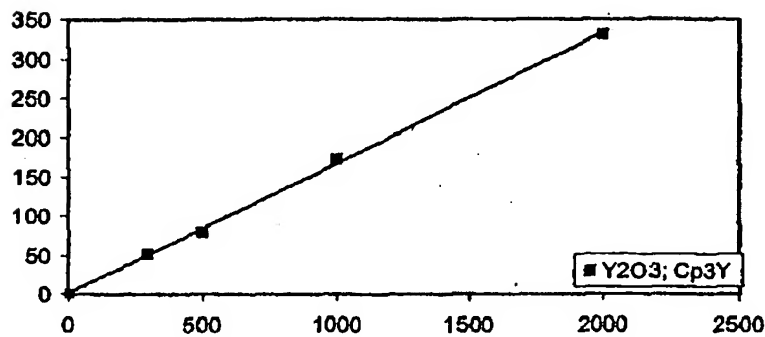
(左側の縦軸：厚さ/nm、
横軸：サイクル数)

【図 9】



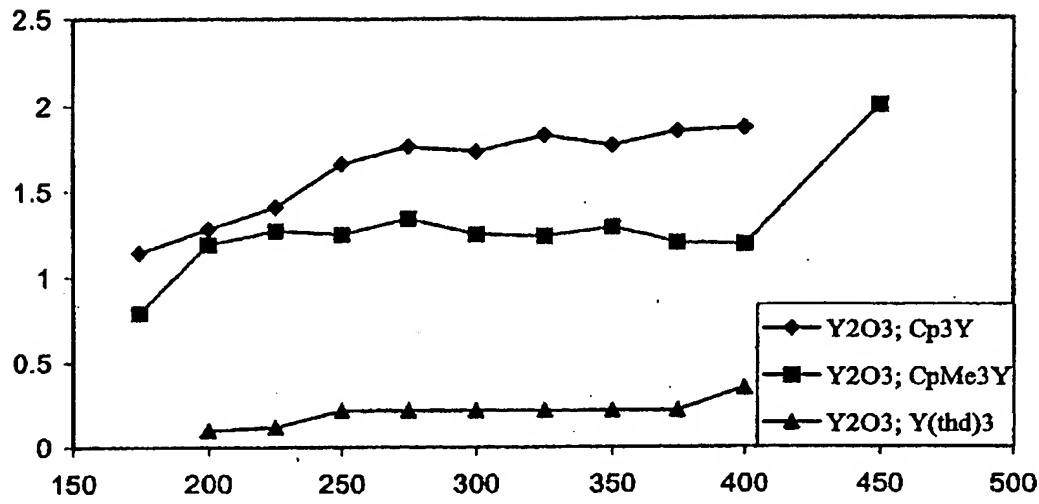
(左側の縦軸：成長速度/Å/サイクル
横軸：堆積温度/°C)

【図 10】



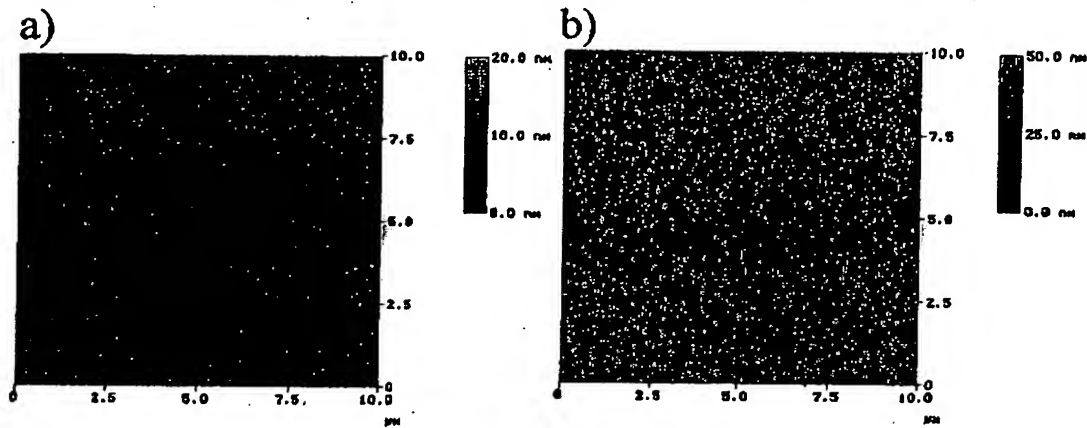
(左側の縦軸：厚さ/nm
横軸：サイクル数)

【図 1 1】

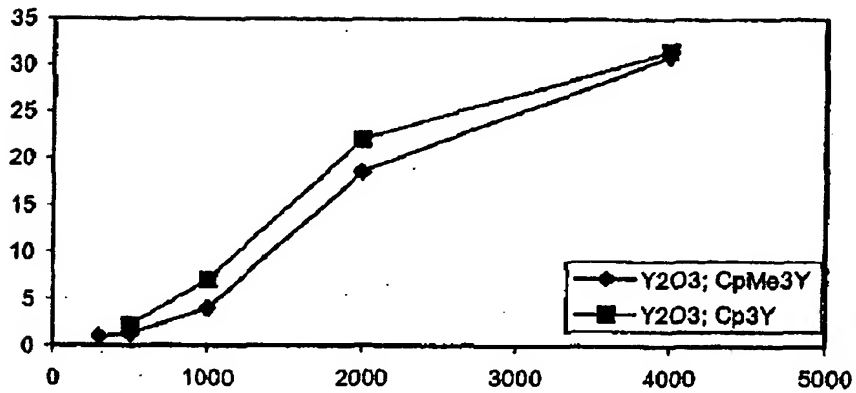


(左側の縦軸：成長速度/Å/サイクル
横軸：堆積温度/°C)

【図 1 2】

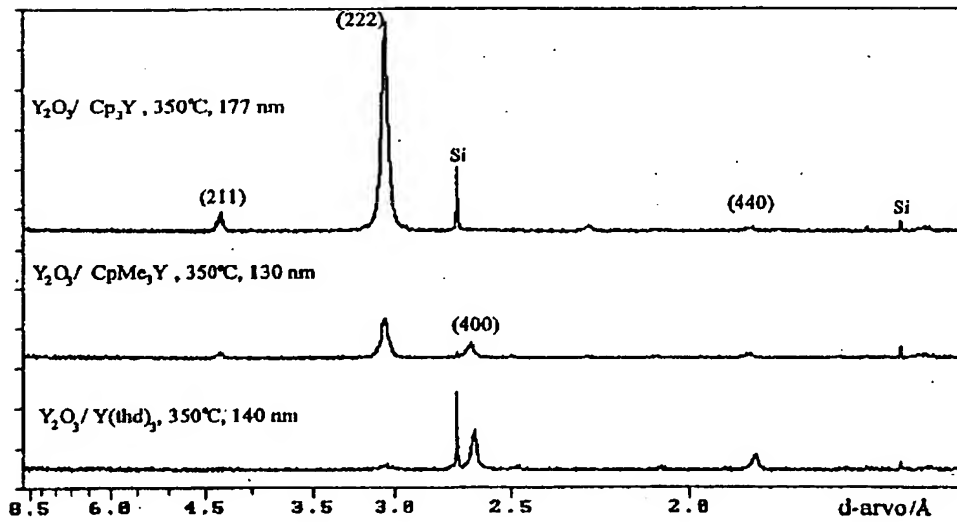


【図 1 3】



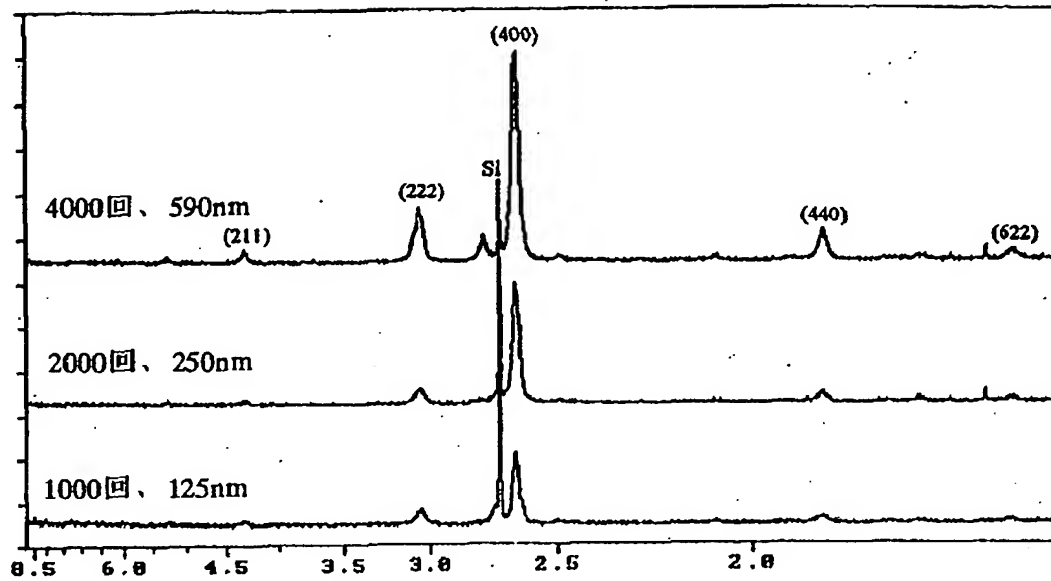
(縦軸：rms粗さ
横軸：サイクル数)

【図 1 4】



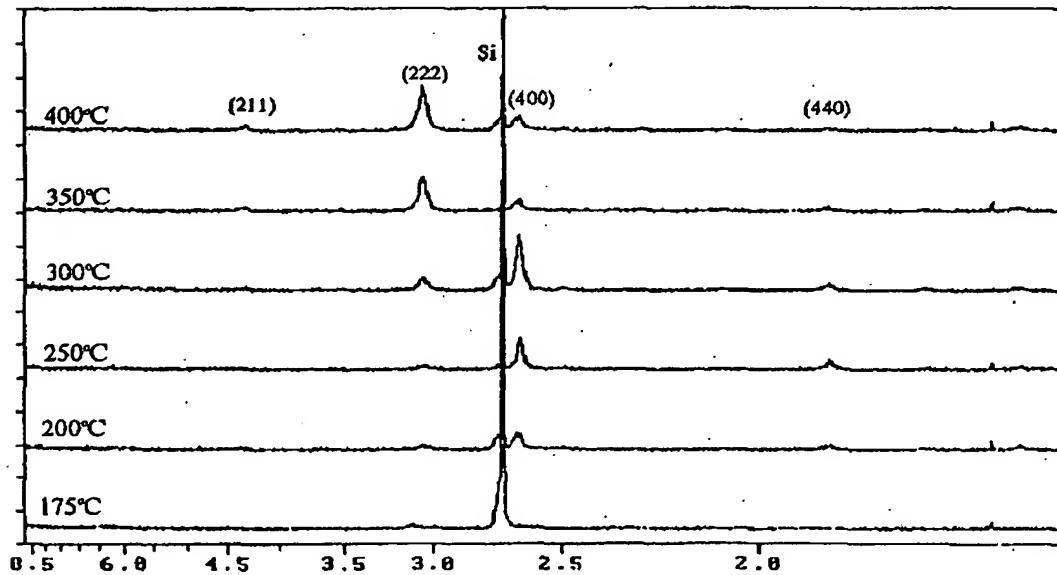
(縦軸：相対強度
横軸：d値/Å)

【図 15】



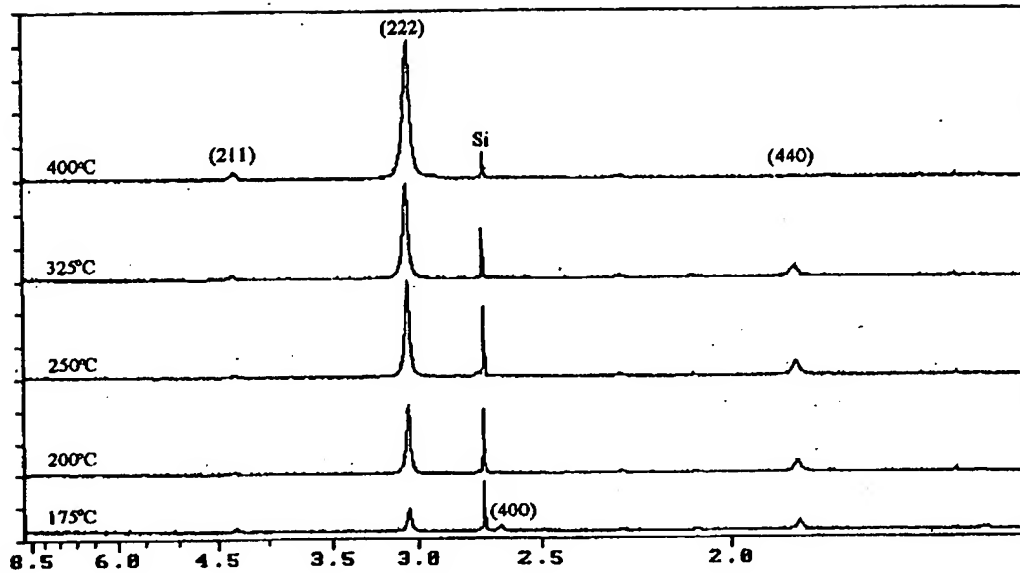
(縦軸：相対強度
横軸：d値/ Å)

【図 16】



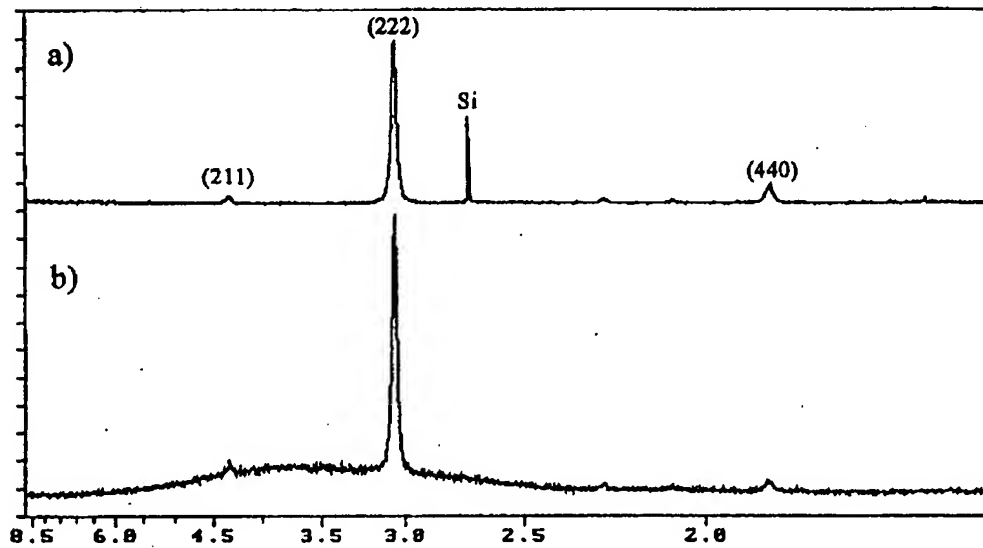
(縦軸：相対強度
横軸：d値/ Å)

【図 17】



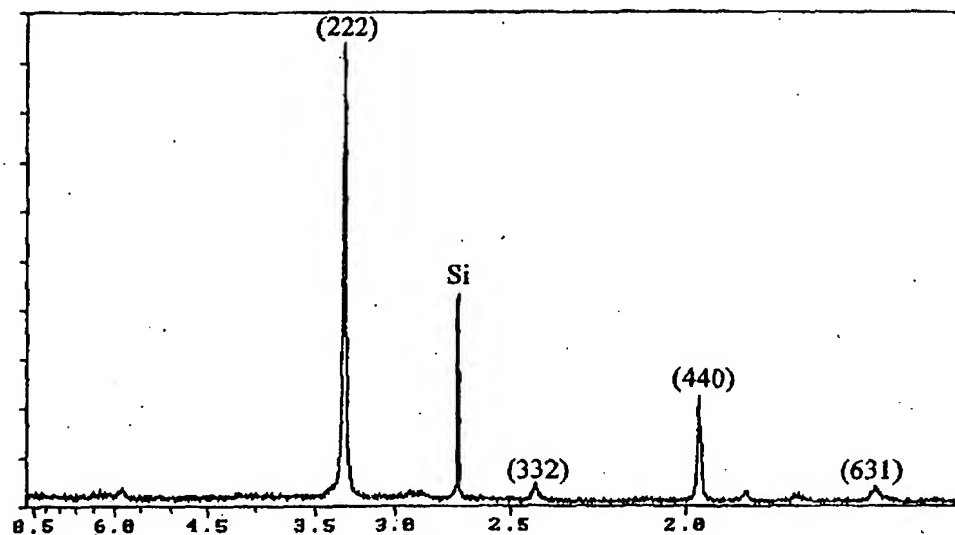
(縦軸：相対強度
横軸：d値/ Å)

【図 18】



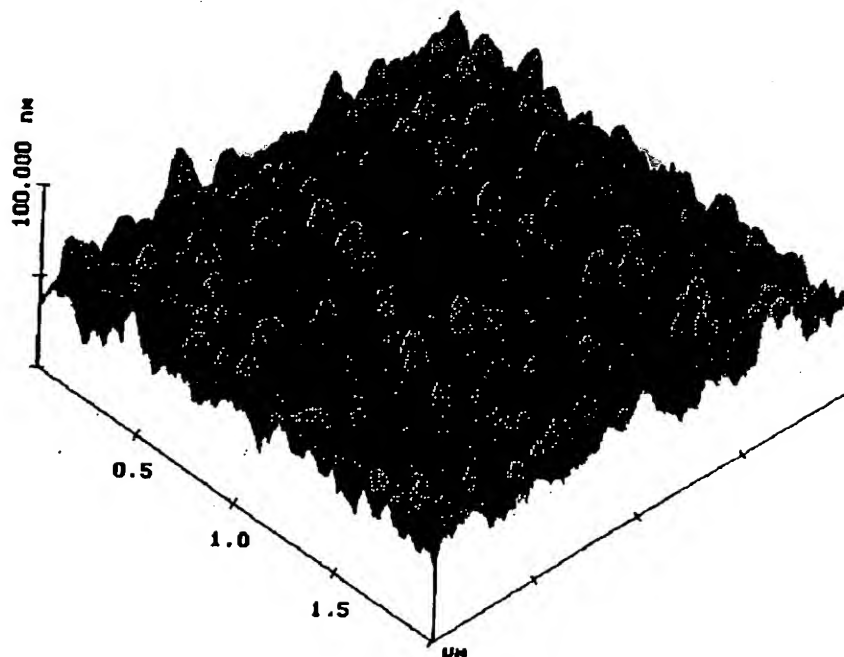
(縦軸：相対強度
横軸：d値/ Å)

【図19】



(縦軸：相対強度
横軸：d値/ Å)

【図20】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ALEプロセスによって酸化イットリウム薄膜および酸化ランタン薄膜を堆積させるための方法を提供すること。

【解決手段】 本発明によれば、金属の供給源化学物質はイットリウムとランタンのシクロペンタジエニル化合物である。酸化イットリウムの適切な堆積温度は、堆積圧力が1ミリバールから2ミリバールの間であるとき200℃から400℃の間である。酸化ランタンの適切な堆積温度は、堆積圧力が1ミリバールから2ミリバールの間であるとき160℃から165℃の間である。

【選択図】 図1

特2001-236874

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-236874 |
| 受付番号 | 50101467861 |
| 書類名 | 翻訳文提出書 |
| 担当官 | 東海 明美 7069 |
| 作成日 | 平成13年10月10日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年10月 3日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500480089]

1. 変更年月日 2000年10月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 フィンランド国. エフアイエヌ-02630 エスポー, クト
ヤンティエ 2 ビー

氏 名 エイエスエム マイクロケミストリ オーワイ